

# مدلسازی فرایند فتوکاتالیستی در یک فتوراکتور بافل دار در تصفیه پساب رنگی با استفاده از روش سطح پاسخ

پیام زنگانه رنجبر<sup>۱</sup>، بیتا آیتی<sup>۲\*</sup>، حسین گنجی دوست<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استاد دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

\* ayati\_bi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۹۵/۱۰/۱۲]

تاریخ دریافت: [۹۵/۰۸/۱۹]

## چکیده

در این پژوهش از یک راکتور فتوکاتالیستی بافل دار به منظور تصفیه پساب رنگی حاوی رنگزای آزوی متیل اورانژ استفاده شد. بافل‌هایی از جنس پلکسی گلاس به وسیله نانو مواد  $TiO_2$  پوشش داده شده و به صورت عمودی در سیستم قرار گرفتند. بر اساس نتایج به دست آمده کاهش همزمان pH و غلظت اولیه رنگزا باعث هم‌افزایی در راندمان رنگبری و حذف COD می‌شود که این پدیده در مقادیر pH کمتر از ۵ و غلظت‌های کمتر از ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر سرعت بیشتری دارد. همچنین کاهش pH و افزایش زمان واکنش بطور همزمان باعث افزایش راندمان رنگبری حذف COD شد که سرعت آن برای حذف رنگزا در مقادیر pH کمتر از ۴ و زمان بیش از ۶/۵ ساعت بیشتر بوده و برای حذف COD در مقادیر pH کمتر از ۵ و زمان بیش از ۸ ساعت سرعت بیشتری داشت. کاهش غلظت اولیه رنگزا و افزایش زمان واکنش نیز تاثیر افزایشی در بالا رفتن راندمان رنگبری و کاهش میزان COD داشته که سرعت آن در غلظت رنگزا کمتر از ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان بیش از ۸/۵ ساعت آشکارتر بود. نتایج حاصل از این پژوهش بیانگر هماهنگی داده‌ها با مدل کاهش یافته درجه دوم با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای هر دو پاسخ حذف رنگ و حذف COD به ترتیب برابر ۹۴/۹۵ و ۹۵/۳۰ درصد است که نتایج اعتبارسنجی مدل را تایید می‌کند.

**واژگان کلیدی:** رنگزای آزوی متیل اورانژ،  $TiO_2$ ، فتوراکتور بافل دار، RSM، رنگبری.

## ۱- مقدمه

شیمیایی و بیولوژیکی است که با توجه به نوسانات کیفی زیاد در فاضلاب این صنایع، اغلب بدون عملکرد مطلوب است [3]. به همین دلیل معمولاً از فرایندهای پیشرفته و روش‌های فیزیکی و شیمیایی مانند انعقاد و لخته‌سازی، شناورسازی، فیلتراسیون غشایی، تجزیه الکتروشیمیایی، پرتودهی، رسوب‌دهی، امواج ماورای صوت، احیای شیمیایی و جذب سطحی به صورت مجزا و یا توأم با فرایندهای بیولوژیکی برای حذف رنگ از فاضلاب صنعت نساجی استفاده می‌شود [4, 5].

آلاینده‌های مقاوم آلی مانند رنگزها به سبب سمیت و تجزیه بیولوژیکی بسیار آهسته آسیب جدی به منابع آبی وارد می‌سازند و باید قبل از تخلیه به محیط تصفیه شوند [1]. حدود ۷۰ درصد رنگزهای تجاری از نوع آزویی و خطرناک هستند که ساختار شیمیایی آنها دارای حلقه‌های آروماتیکی متصل به گروه‌های آزویی (-N=N-) است [2]. روش‌های متداول استفاده شده برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی شامل انواع فیزیکی،

۵۰ mg/L رنگزا را طی مدت ۱۲۰ دقیقه به میزان ۹۵ درصد حذف کرد [16].

راکتورهای فتوکاتالیستی گزارش شده در این پژوهش‌ها را می‌توان به دو نوع دوغابی (که در آن نانوذرات  $TiO_2$  در فاز آبی به شکل معلق وجود دارند) و تثبیت شده (که در آن نانوذرات  $TiO_2$  روی یک بستر بی‌حرکت شده‌اند) طبقه بندی نمود [1]. سیستم‌های دوغابی برخلاف انواع تثبیت شده فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری دارند اما ضرورت جداسازی نانوفتوکاتالیست‌ها پس از اتمام تصفیه به دلایل اقتصادی و نیز بهداشتی و زیست محیطی، از معایب آن محسوب می‌شود و از این رو تمایل کمی به استفاده از این نوع راکتورها وجود دارد [17]. سیستم‌های تثبیت شده بر بسترهای ثابت و متحرک مشکل نیاز به تجهیزات جمع‌آوری ذرات در پایین‌دست راکتور را برطرف نموده‌اند ولی مشکل عمده آنها کمبود سطح تماس ذرات و همچنین وجود مشکلاتی در انتقال نور به ذرات فتوکاتالیست به ویژه در مواردی که به منظور تثبیت از بسترهای متخلخل استفاده می‌شود، است. [18].

بیشتر راکتورهای پیشنهاد شده در پژوهش‌های گوناگون به دلیل موانعی مانند مشکل در انتقال نور و کمبود سطح تماس، قابلیت استفاده در مصارف تجاری را ندارند و در صورت رفع این موارد از نظر کارایی امکان رقابت با سیستم‌های دوغابی را خواهند داشت. در این پژوهش با استفاده از ایده حوضچه‌های کلر زنی پیشنهاد به کار بستن یک راکتور بافل‌دار با استفاده از جریان لوله‌ای (PFR)<sup>۱</sup> برای زیاد کردن زمان عبور فاضلاب و کم کردن فاصله تماس که به سبب رنگی بودن فاضلاب و ممانعت از عبور پرتو UV موجب کاهش راندمان حذف می‌شود، ارائه شده که علاوه بر ایجاد تلاطم در جریان، جلوگیری از پدیده اتصال کوتاه، ازدیاد طول جریان و افزایش سطح موثر در برابر سطح اشغال نسبتاً کم، امکان ساخت این نوع راکتور را در مقیاس‌های بزرگ میسر می‌سازد. برای طرح پیشنهادی شرایط عملکردی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر با هدف دستیابی به بیشترین بازدهی بررسی شده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

از جمله فرایندهایی که قادرند رنگزاها را در سیستم‌های آبی تخریب کنند، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است. رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار فعال تولید شده در این روش‌ها قادرند طیف وسیعی از آلاینده‌های آلی از جمله رنگهای نساجی را تجزیه نمایند و از این میان، فرایند استفاده از فتوکاتالیست  $TiO_2$  فناوری بسیار موثر برای تجزیه این آلاینده‌ها است [6].  $TiO_2$  به دلیل ویژگی‌های نوری-الکترونیکی، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، ثبات شیمیایی، غیر سمی بودن، فراوانی، در دسترس بودن و همچنین عدم فرسایش و خوردگی در برابر نور، استفاده بسیار دارد [7]. این ماده قابلیت تجزیه فتوکاتالیستی رنگ‌های نساجی را داشته و سازوکار این فرایند از طریق برانگیختن مولکول‌های رنگ و به طور همزمان رادیکال هیدروکسیل برای تجزیه آنها است [8].

در این پژوهش از یکی از رنگزاهای آنیونی به نام متیل اورانژ با فرمول شیمیایی  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  استفاده شد که از نوع آمینوبنزن بوده و دارای دو حلقه بنزنی، یک گروه عاملی رنگی آزوبی (-N=N-) و عامل کمکی تولید رنگ  $NaSO_3$  است و به شکل گسترده در بخش رنگرزی صنایع نساجی، چوب و کاغذ، چرم و چاپ کاربرد دارد [9, 10, 11]. در سال‌های اخیر تصفیه این رنگزا به روش‌های مختلفی بررسی شده است. به عنوان نمونه فرایند فتون همراه با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی غلظت اولیه ۱۰ mg/L رنگزا در زمان ماند ۱۶ دقیقه و در  $pH=3$  به طور کامل تصفیه نمود [12]. در پژوهش دیگری از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برای حذف رنگزا استفاده شد که غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L رنگزا را در  $pH=6/5$  طی مدت ۱۰ دقیقه به میزان ۷۹/۴۶ درصد حذف کرد [13]. غلظت اولیه ۲ mg/L رنگزا در زمان ماند ۱۶ ساعت با کربن فعال اصلاح شده به وسیله نانوذرات نقره به میزان ۷۲/۵ درصد تصفیه شد [14]. نانوذرات مس صفر ظرفیتی به همراه کایتاسیون هیدرودینامیک محلول محتوی ۱۰ mg/L رنگزا را در زمان ماند ۲۰ دقیقه در  $pH=3$  به میزان ۹۰ درصد تصفیه کردند [15]. استفاده از نانو سوزن‌های از جنس ZnO به همراه تابش UV پس از ۱۴۰ دقیقه، مقدار ۹۵/۴ درصد غلظت اولیه ۱۰ mg/L رنگزا را حذف کرد [3].  $TiO_2$  با بستر پلاتینیوم غلظت اولیه

سطح بافل‌ها بچسبند. پس از مرحله خشک شدن، بافل‌ها با آب شسته شدند تا نانو مواد پوشش داده نشده از سطح آن‌ها زدوده شود [19].

به منظور بررسی اثر عوامل اصلی و بهینه‌سازی فرایند تصفیه فاضلاب رنگی به روش فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات  $TiO_2$  در راکتور بافل‌دار از روش سطح پاسخ طرح مرکب مرکزی<sup>۳</sup> (CCD) استفاده شد. این روش شامل آزمایش‌ها در نقطه مرکزی برای تمام متغیرها و آزمایش‌ها روی محور با فاصله  $\pm\alpha$  از مبدا (نقاط محوری) است. داشتن قابلیت دوران‌پذیری<sup>۴</sup> یکی از خاصیت‌های این روش بوده که با انتخاب یک مقدار مناسب برای ضریب  $\alpha$  از طریق رابطه (۱) که در آن  $N_f=2^K$  و  $K$  تعداد فاکتورهای اصلی است دوران انجام می‌پذیرد [20].

$$\alpha = (N_f)^{1/4} \quad (1)$$

عوامل موثر بر فرایند حذف رنگزا با توجه به آزمایش‌های پیشین و کارهای پژوهشی گزارش شده در کتاب‌ها و مقاله‌های علمی انتخاب و محدوده آنها تعیین شدند. تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام و تاثیر عوامل pH، غلظت ماده رنگزا، طول جریان، دبی ورودی و زمان، هر کدام در ۵ سطح بر فرایند بررسی شد که در جدول (۱) ارائه شده است. مقدار اکسیژن محلول مورد نیاز فرایند فتوکاتالیستی به میزان ۵ mg/L و با استفاده از پمپ هوادهی تامین شد.

#### ۲-۱- مواد استفاده شده

در این پژوهش از متیل اورانژ (محصول شرکت Merck آلمان)، نانو ذرات  $TiO_2$  (P25) (محصول شرکت Degussa آلمان)، NaOH و HCl (محصول شرکت Merck آلمان) برای تنظیم pH،  $HgSO_4$  (محصول شرکت Merck آلمان)،  $K_2Cr_2O_7$  (محصول شرکت Merck آلمان)،  $Ag_2SO_4$  (محصول شرکت Merck آلمان)، و  $H_2SO_4$  (با خلوص ۹۸ درصد محصول شرکت دکتر مجللی ایران) برای آزمایش COD استفاده شدند. اندازه

راکتور ساخته شده از جنس پلکسی گلاس و با ابعاد ۲۰ cm × ۲۵ cm × ۵۰ cm با حجم مفید ۱۲/۵ L و بافل‌های استفاده شده در راکتور به ابعاد ۲۰ cm × ۱۲ cm به گونه‌ای طراحی شدند که قابلیت تغییر در تعداد و فاصله بین آنها به سادگی میسر باشد (شکل ۱).

شکل ۱. طرح شماتیک راکتور استفاده شده

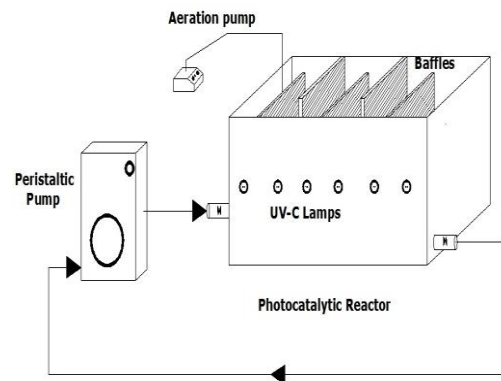


Fig. 1. Schematic of the systems used in the research

ذرات فتوکاتالیست پس از ساخت امولوسیون با غلظت‌های مختلف به منظور تعیین غلظت بهینه با استفاده از چسب اپوکسی روی بافل‌ها تثبیت و پس از طراحی آزمایش بر اساس پارامترهای بررسی شده، آزمایش‌ها انجام شدند. به منظور تامین سطح کافی برای عبور فاضلاب از ناحیه فتوکاتالیستی، از رژیم جریان ناپیوسته چرخشی در طراحی اولیه راکتور استفاده شد. به منظور تهیه فاضلاب از ترکیب آب مقطر و متیل اورانژ (محصول شرکت Merck آلمان) استفاده شد. شدت جذب رنگزا در گستره ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر تعیین و طول موج ۶۶۴ نانومتر با داشتن میزان جذب بیشینه برای بررسی میزان حذف رنگزا انتخاب شد [1].

برای پوشش‌دهی نانوکاتالیست روی بافل‌ها، مقدار  $100 \text{ gr/cm}^2$  چسب اپوکسی HEC-8 روی سطح پلکسی‌گلاس پخش و حجمی از سوسپانسیون  $TiO_2$  (محصول شرکت Degussa با نام تجاری P25 -  $TiO_2$  ۸۰٪ فاز آناز و ۲۰٪ فاز روتایل با متوسط اندازه ۲۱ nm و سطح مخصوص  $50 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) روی سطح ریخته شد به طوری که پس از تبخیر آب، مقدار  $20 \text{ gr/m}^2$  نانو ماده به

۵۲۲۰ ارائه شده در کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب

گیری رنگ بر اساس منحنی کالیبراسیون تهیه شده در طول

و فاضلاب صورت گرفت [21].

موج ۴۶۴ نانومتر و اندازه‌گیری COD بر اساس دستورالعمل D-

جدول ۱. متغیرها و سطوح مورد بررسی عوامل ورودی

Name	Units	-1 Level	+1 Level	Center	-alpha	+alpha
pH	pH	5	9	7	3	11
Initial Concentration	C <sub>0</sub> (mg/L)	50	100	75	25	125
Current Length	L (cm)	125	175	150	100	200
Discharge	Q (mL/s)	2	4	3	1	5
Time	t (hr)	3.5	9.5	6.5	0.5	12.5

Table 1. Variables and levels of input parameters

جدول ۲. طراحی آزمایش انجام شده به روش CCD

Run	Factor 1 A:pH	Factor 2 B:C <sub>0</sub> (mg/L)	Factor 3 C:L (cm)	Factor 4 D:Q (mL/s)	Factor 5 E:t (hr)	Response 1 Dye Removal %	Response 2 COD Removal %
1	5	50	175	2	3.5	35.14	25.67
2	9	50	175	4	9.5	33.47	24.27
3	7	75	150	1	6.5	5.76	3.78
4	5	100	175	4	3.5	29.67	21.4
5	9	50	175	2	9.5	16.25	9.58
6	5	50	175	2	9.5	90.43	59.55
7	7	75	150	3	6.5	15.56	8.47
8	7	25	150	3	6.5	41.09	25.81
9	7	75	200	3	6.5	35.72	28.49
10	9	100	125	4	9.5	6.05	3.15
11	11	75	150	3	6.5	4.23	2.62
12	5	100	175	2	9.5	34.93	25.56
13	3	75	150	3	6.5	73.51	45.29
14	5	100	125	4	9.5	53.01	37.44
15	9	100	175	4	3.5	5.82	4.01
16	9	50	175	4	3.5	12.32	8.16
17	9	50	175	2	3.5	12.48	8.8
18	9	100	125	2	9.5	8.94	5.65
19	5	50	175	4	9.5	98.81	69.69
20	7	125	150	3	6.5	11.68	8.17
21	7	75	150	3	6.5	13.07	7.12
22	7	75	150	3	6.5	20.43	11.32
23	7	75	150	5	6.5	23.15	16.19
24	9	100	175	4	9.5	29.53	23.02
25	5	100	125	2	3.5	13.47	12.73
26	9	50	125	4	9.5	30.67	21.71
27	9	100	175	2	9.5	11.4	6.17
28	7	75	150	3	6.5	14.69	7.71
29	9	100	125	4	3.5	4.29	2.92
30	5	50	125	4	3.5	31.06	22.41
31	7	75	150	3	0.5	1.21	0.81
32	7	75	150	3	6.5	18.51	12.83
33	5	50	125	2	3.5	22.62	16.04
34	7	75	150	3	6.5	17.96	12.14
35	5	100	175	2	3.5	23.21	16.17
36	5	100	125	2	9.5	30.48	22.24
37	7	75	100	3	6.5	8.21	5.83
38	5	100	175	4	9.5	57.39	39.12
39	9	100	125	2	3.5	2.36	1.3
40	5	50	125	2	9.5	80.1	58.39
41	7	75	150	3	12.5	78.37	38.21
42	5	50	175	4	3.5	63.89	40.03
43	7	75	150	3	6.5	14.48	8.04
44	7	75	150	3	6.5	19.12	10.18
45	9	50	125	4	3.5	16.74	9.51
46	9	100	175	2	3.5	3.19	2.01
47	9	50	125	2	3.5	9.62	5.61
48	9	50	125	2	9.5	11.13	8.71
49	5	50	125	4	9.5	91.8	60.59
50	5	100	125	4	3.5	15.08	10.65

Table 2. Design of experiments in CCD method

جدول ۳. نتایج تجزیه و تحلیل واریانس

Response		Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F-Value	P-Value>F
Dye Removal	Model	30617.16	20	1530.85	27.27	< 0.0001
	Residual	1627.58	29	56.12	-	-
	Lack of fit	1579.51	22	71.79	10.45	0.07
	Pure Error	48.07	7	6.86	-	-
COD Removal	Model	13707.28	20	685.36	29.42	< 0.0001
	Residual	675.43	29	23.29	-	-
	Lack of fit	641.95	22	29.17	6.1	0.09
	Pure Error	33.48	7	4.78	-	-

Table 3. Analysis of Variance (ANOVA)

مقادیر  $P^2$  کمتر از ۰/۰۵ بوده و بنابراین داده‌ها با مدل کاهش یافته درجه دوم<sup>۳</sup> با سطح اطمینان بیشتر از ۹۵ درصد تابعیت مطلوب داشته‌اند. ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای هر دو پاسخ حذف رنگ و حذف COD به ترتیب برابر ۹۴/۹۵ و ۹۵/۳۰ و ضریب همبستگی تنظیم شده ( $Adj. R^2$ ) به ترتیب برابر ۹۲/۰۷ و ۹۱/۴۷ بوده که به دلیل عدم تفاوت زیاد با ضریب همبستگی مدل قابل قبول است.

به منظور ارائه مدل ریاضی، از مدل درجه دوم روش سطح پاسخ در نرم‌افزار Design-Expert 7.0.0 برای مدل‌سازی نتایج استفاده شد و تحلیل واریانس نتایج فرایند انجام گرفت. بر اساس نتایج حاصل، میزان خطای تحلیل واریانس فرایند کمتر از ۵ درصد به دست آمد و در نتیجه تمام عوامل موثر بر راندمان فرایند در این پژوهش منظور شده‌اند. رابطه‌های (۲) و (۳) به ترتیب برای پیش‌بینی نتایج فرایند فتوکاتالستی در راکتور بافل دار برای حذف رنگزا و COD قابل استفاده است و مقدار P این مدل‌ها کمتر از ۰/۰۰۰۱ به دست آمد که نشان دهنده اعتبار مناسب این رابطه‌ها در پیش‌بینی داده‌ها است. از آنجا که بر اساس واریانس، برخی اندرکنش‌ها و توان دوم عوامل اثر معنی‌دار ندارند، از اثر آن‌ها در این روابط صرف نظر شد.

$$\begin{aligned} \text{Dye Removal} = & +131.49 - 21.04 * \text{pH} - 1.29 * C_0 - 0.21 * L + 6.42 * Q + 6.7 * t \quad (2) \\ & + 0.12 * \text{pH} * C_0 - 1.16 * \text{pH} * t - 0.05 * C_0 * t + \\ & 1.36 * \text{pH}^2 + 0.63 * t^2 \end{aligned}$$

2 - Probability -F-Values

3 - Quadratic

## ۲-۲- تجهیزات مورد استفاده

برای طراحی آزمایش بر اساس روش CCD از نرم افزار Design Expert V. 7.0.0 استفاده شد. تجهیزات اصلی مورد استفاده در آزمایش‌ها اسپکتروفتومتر (ساخت شرکت Hach مدل DR-4000) برای تعیین غلظت رنگزا و جذب نور در محلول در طول موج-های مختلف، COD راکتور (ساخت شرکت Hach مدل DRB200 ۱۶ لوله‌ای)، pH متر (دستگاه Metrohm مدل ۶۹۱ برای اندازه‌گیری pH)، اولتراسونیک کلینر (مدل Fungilab UE-6SFD برای پخش نانو ذرات در فاز مایع قبل از پوشش‌دهی بر سطوح بافل‌ها)، همزن (ساخت شرکت IKA آلمان جهت ایجاد اختلاط)، لامپ UV-C ۸ وات (محصول شرکت Philips برای فعال‌سازی نانو مواد)، پمپ هوا (با نام تجاری Atinan A6500 برای هوادهی سیستم) و پمپ پرستالتیک (محصول شرکت Heidolph مدل PD-5001 برای سیرکولاسیون) بودند.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مدلسازی آماری اثر پارامترها

در جدول (۲) طراحی آزمایش به همراه نتایج آنها که در بر دارنده دو سطح پاسخ شامل میزان حذف رنگزا و COD است، برای ۵۰ آزمایش طراحی شده به وسیله نرم‌افزار ارائه شده است.

در جدول (۳) نتایج تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA)<sup>۱</sup> ارائه شده که بر اساس نتایج برای پاسخ‌ها احتمال

1 - Analysis of Variance

رنگزای باردار شده با بار منفی بیشتر است. متیل اورانژ رنگی آنیونی با گروه سولفونیک دارای بار منفی است در حالی که نقطه بار صفر<sup>۱</sup>  $TiO_2$  حدود ۶/۲۵ بوده و در محیط اسیدی دارای بار مثبت است [28, 29]. همچنین درمقادیر pH بالا رادیکال‌های هیدروکسیل به سرعت به دام افتاده و شانس واکنش با رنگزا را از دست می‌دهند. این دلایل افزایش فعالیت فتوکاتالیستی را در مورد رنگزاهای آنیونی (به ویژه رنگزاهای سولفوناته) بیان می‌کند [30].

شکل ۲. تاثیر اندرکنش pH و غلظت اولیه رنگزا بر راندمان رنگبری

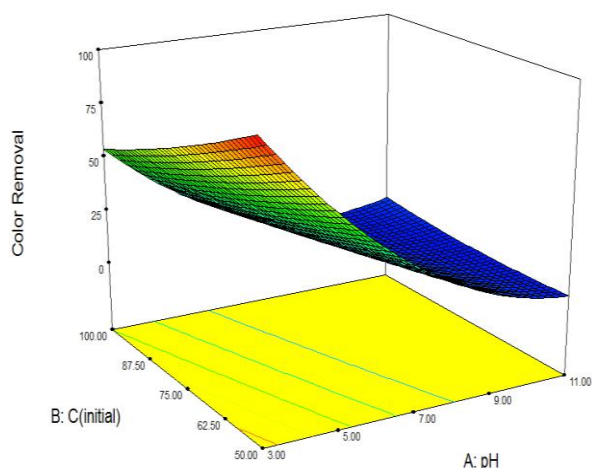


Fig. 2. Effect of pH and initial concentration interaction on dye removal efficiency

شکل ۳. تاثیر اندرکنش pH و غلظت اولیه رنگزا بر راندمان حذف

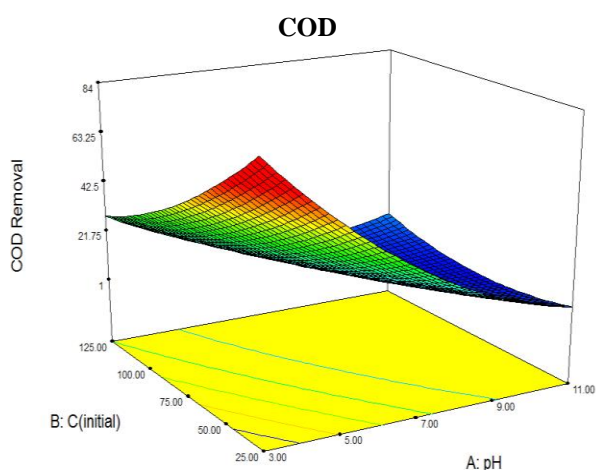


Fig. 3. Effect of pH and initial concentration interaction on COD removal efficiency

$$\text{COD Removal} = +174.28 - 16.81 * \text{pH} - 1.01 * C_0 - 0.93 * L - 6.82 * Q + 5.56 * t + 0.07 * \text{pH} * C_0 - 0.077 * \text{pH} * t - 0.04 * C_0 * t + 0.98 * \text{pH}^2 + 0.31 * t^2 \quad (3)$$

۳-۲- بررسی تاثیر اندرکنش پارامترهای pH و غلظت رنگزا بر فرایند فتوکاتالیستی

به منظور بررسی تاثیر توام پارامترهای تاثیرگذار بر فرایند فتوکاتالیستی مطابق جدول آنالیز واریانس نمودارهای استخراج شده از نرم‌افزار مورد تحلیل قرار گرفت.

همان‌گونه که در شکل‌های (۲ و ۳) مشاهده می‌شود کاهش pH و غلظت اولیه رنگزا بطور توام باعث افزایش راندمان رنگبری و حذف COD می‌شود که این پدیده درمقادیر pH کمتر از ۵ و غلظت‌های کمتر از ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر سرعت بیشتری دارد. به سبب تفاوت مقدار pH در فاضلاب‌های حاوی رنگزا [22]، تاثیر آن در چگونگی انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی در سطح نانو ذرات [23] و اثر آن بر نوع بار سطحی نانو ذرات  $TiO_2$ ، چگونگی جذب رنگزا به سطح آن، تولید رادیکال هیدروکسیل و سرعت حذف رنگزا از محیط [24]، مشاهده اثر این پارامتر مهم در چگونگی حذف رنگزا ضروری است.

همچنین از دیگر دلایل کاهش راندمان فرایند فتوکاتالیستی با افزایش غلظت رنگزا را می‌توان با کاهش نفوذ نور در محلول به سبب افزایش غلظت رنگزا، میزان جذب سطحی بیشتر رنگزا روی سطح  $TiO_2$  و اشغال مکان‌های فعال روی سطح نانوذرات و همچنین جذب بخشی از انرژی UV توسط مولکول‌های رنگزا بیان کرد [25]. تاثیر pH بر راندمان فرایند فتوکاتالیستی نانو ذرات  $TiO_2$ ، نتیجه رفتار آمفوتری  $TiO_2$  و ضعیف شدن توان اکسیدی حفره‌های تولیدی در شرایط بازی است [19, 26]، به این صورت که pH محلول بر چگونگی یونیزه شدن سطح  $TiO_2$  اثر گذاشته و باعث رفتار آمفوتری نانو ذرات  $TiO_2$  در شرایط مختلف می‌شود و این رفتار توان اکسیداسیون فرایند را تغییر می‌دهد [27]. در واقع تغییرات pH می‌تواند بر جذب مولکول‌های رنگزا روی سطح  $TiO_2$  تاثیر بگذارد که گامی مهم در راستای انجام اکسیداسیون فتوکاتالیستی است. درمقادیر pH اسیدی به سبب ایجاد بار مثبت روی سطح  $TiO_2$  اثر جذب

۳-۴- بررسی تاثیر اندرکنش پارامترهای غلظت اولیه رنگزا و زمان بر فرایند فتوکاتالیستی

بر اساس شکل‌های (۶ و ۷) کاهش غلظت اولیه رنگزا و افزایش زمان واکنش به شکل همزمان باعث افزایش راندمان رنگبری و حذف COD می‌شود که این پدیده در غلظت‌های کمتر از ۶۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر برای رنگزا شکل (۶) و کمتر از ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر برای COD شکل (۷) و زمان‌های بیش از ۸/۵ ساعت سرعت بیشتری دارد. همان‌گونه که مشخص است، راندمان میزان رنگبری از راندمان حذف COD بیشتر است.

شکل ۶. تاثیر اندرکنش غلظت اولیه رنگزا و زمان بر راندمان رنگبری

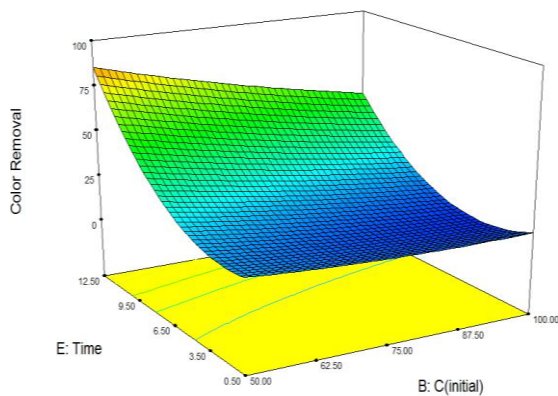


Fig. 6. Effect of initial concentration and time intraction on dye removal efficiency

شکل ۷. تاثیر اندرکنش غلظت اولیه رنگزا و زمان بر راندمان حذف COD

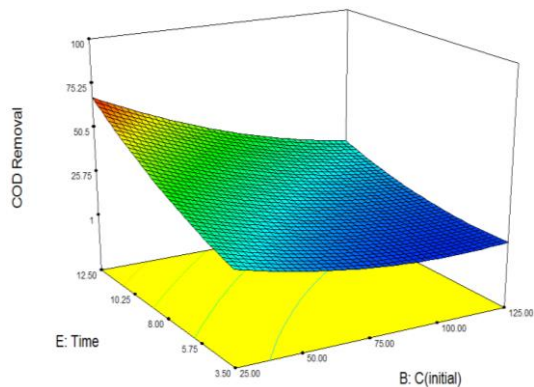


Fig. 7. Effect of initial concentration and time intraction on COD removal efficiency

مهم‌ترین دلیل این امر شکستن پیوند رنگزای آزو و تبدیل شدن ساختار حلقوی رنگزا به محصولات میانی در اثر شکست و ترکیب شدن مجدد آنها و تولید مواد حلقوی جدید است که منجر به افزایش COD در طول آزمایش شده و از راندمان حذف می‌کاهد.

۳-۳- بررسی تاثیر اندرکنش پارامترهای pH و زمان بر فرایند فتوکاتالیستی

با بررسی نتایج ارائه شده در شکل (۴) به منظور بررسی تاثیر توام pH و زمان واکنش بر افزایش بازدهی فرایند فتوکاتالیستی در حذف رنگزا مشخص می‌شود کاهش pH و افزایش زمان واکنش بطور همزمان باعث افزایش راندمان رنگبری می‌شود که این پدیده درمقادیر pH کمتر از ۴ و زمان بیش از ۶/۵ ساعت سرعت بیشتری دارد. شکل (۵) نیز بیانگر این واقعیت است که کاهش pH و افزایش زمان واکنش بطور توام باعث افزایش راندمان حذف COD می‌شود که این پدیده درمقادیر pH کمتر از ۵ و زمان بیش از ۸ ساعت سرعت بیشتری دارد. این مساله به دلیل ایجاد فرصت بیشتر برای فعالیت فتوکاتالیستی درمقادیر pH اسیدی قابل توجه است [30].

شکل ۴. تاثیر اندرکنش pH و زمان بر راندمان رنگبری

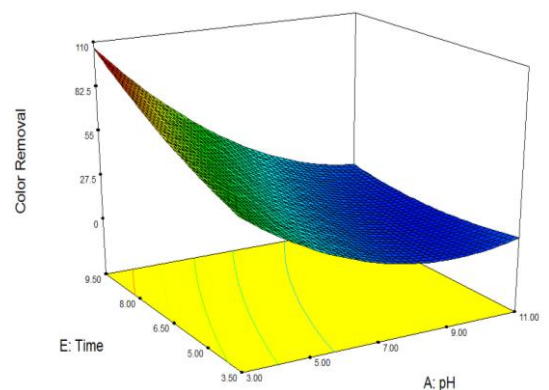


Fig. 4. Effect of pH and time intraction on dye removal efficiency

شکل ۵. تاثیر اندرکنش pH و زمان بر راندمان حذف COD

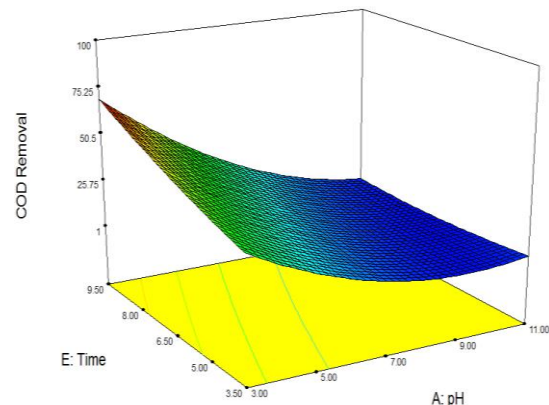


Fig. 5. Effect of pH and initial concentration intraction on COD removal efficiency

جدول ۴. سنجش اعتبار مدل ارائه شده

Parameters					Model Results		Experimental Results		
	t	Q	L	C <sub>0</sub>	pH	COD Removal	Dye Removal	COD Removal	Dye Removal
No.	hr	mL/s	cm	mg/L		%	%	%	%
1	8	2	150	25	5	56.11	83.91	58.73	85.05
2	8	4	100	25	7	42.54	56.21	43.99	57.35

Table 4. Validation of the proposed model

که این پدیده درمقادیر pH کمتر از ۵ و زمان بیش از ۸ ساعت سرعت بیشتری دارد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که راندمان میزان رنگبری از راندمان حذف COD بیشتر است و مهم‌ترین دلیل این پدیده شکستن پیوند رنگزای آزو و تبدیل شدن ساختار حلقوی رنگزا به محصولات میانی در اثر شکست و ترکیب شدن مجدد آنها و تولید مواد حلقوی جدید است که در طول آزمایش اتفاق افتاده و از راندمان حذف کم می‌کند. بیشینه مقدار حذف رنگزا و COD و برای غلظت اولیه رنگزا برابر ۵۰ mg/L در شرایط PH برابر ۵ و طی زمان ۹/۵ hr به ترتیب برابر ۹۸/۸۱ و ۶۹/۷ درصد بدست آمد. نتایج حاصل از این پژوهش بیانگر هماهنگی داده‌ها با مدل کاهش یافته درجه دوم با سطح اطمینان بیشتر از ۹۵ درصد و ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای هر دو پاسخ حذف رنگ و حذف COD به ترتیب برابر ۹۴/۹۵ و ۹۵/۳۰ درصد است که نتایج اعتبارسنجی مدل این امر را تایید می‌کند.

## References

- [1] Li D., Zheng H., Wang Q., Wang X., Jiang W., Zhang Z. & Yang Y. 2014, A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO<sub>2</sub>-coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, **123**, 130-138.
- [2] Monash P. & Pugazhenth G. 2014, Utilization of calcined Ni-Al layered double hydroxide (LDH) as an Adsorbent for removal of methyl orange dye from aqueous solution. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **33** (1), 154-159.
- [3] Tripathy N., Ahmad R., Eun Song J., Ah Ko H., Hahn Y. B. & Khang G. 2014, Photocatalytic degradation of methyl orange dye by ZnO nanoneedle under UV irradiation. *Materials Letters*. **136**, 171- 174
- [4] Zille A. 2005, Laccase reactions for textile applications, Doctoral dissertation, Portugal: University of Minho.
- [5] Touati A., Hammedi T., Najjar W., Ksibi Z. & Sayadi S. 2016, Photocatalytic degradation of textile

## ۵-مراجع

از آنجا که بسته به شرایط مختلف آزمایش، انواع مختلف محصولات میانی در زمان‌های متفاوت تولید و از بین می‌روند که هر یک COD مخصوص خود را دارند، پس راندمان حذف COD در ساعات اولیه آزمایش دچار تغییرات می‌شود [19]. به منظور اعتبارسنجی مدل ارائه شده، دو سری آزمایش با شرایط متفاوت انتخاب و نتایج آنها با نتایج پیش‌بینی شده از مدل در جدول (۴) مقایسه شده است. این ارزیابی بیانگر این مساله است که با توجه به اختلاف ناچیز بین نتایج حاصل از مدل و آزمایش‌های انجام شده، مدل با سطح اطمینان قابل قبولی با داده‌های آزمایشگاهی هماهنگی دارد.

## ۴-نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج به دست آمده کاهش همزمان pH و غلظت اولیه رنگزا باعث هم‌افزایی در راندمان رنگبری و حذف COD می‌شود که این پدیده درمقادیر pH کمتر از ۵ و غلظت‌های کمتر از ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر سرعت بیشتری دارد. این پدیده در نتیجه رفتار آمفوتری TiO<sub>2</sub> و ضعیف شدن توان اکسیدی حفره-های تولیدی در شرایط بازی است به این صورت که pH محلول بر چگونگی یونیزه شدن سطح TiO<sub>2</sub> اثر گذاشته و باعث رفتار آمفوتری نانو ذرات TiO<sub>2</sub> در شرایط مختلف می‌شود. با توجه به اینکه متیل اورانژ رنگی آنیونی با گروه سولفونیک دارای بار منفی است در نتیجه درمقادیر pH بالا رادیکال‌های هیدروکسیل به سرعت به دام افتاده و شانس واکنش با رنگزا را از دست می‌دهند. به این سبب کاهش pH و افزایش زمان واکنش بطور همزمان باعث افزایش راندمان رنگبری می‌شود که این پدیده درمقادیر pH کمتر از ۴ و زمان بیش از ۶/۵ ساعت سرعت بیشتری دارد. همچنین کاهش pH و افزایش زمان واکنش بطور توأم باعث افزایش راندمان حذف COD می‌شود



- [17] De Lasa H. I., Serrano B. & Salaces M. 2005, Photocatalytic reaction engineering (p. 193 New York: Springer.
- [18] McCullagh C., Skillen N., Adams M. & Robertson P. K. 2011, Photocatalytic reactors for environmental remediation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **86**(8), 1002-1017.
- [19] Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoust H. & Sanjabi S. 2012, Kinetics study of photocatalytic process for treatment of phenolic wastewater by TiO<sub>2</sub> nano powder immobilized on concrete surfaces. *Toxicological & Environmental Chemistry*, **94**(6), 1086-1098.
- [20] Sahoo C., Gupta A. K. 2012, Optimization of photocatalytic degradation of methyl blue using silver ion doped titanium dioxide by combination of experimental design and response surface approach. *Journal of Hazardous Materials*, **215**, 302-310.
- [21] Greenberg A.E., Eaton A.D., Mary A. & Franson H. 2005, Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, AWWA, WPCF, Washington, DC, USA.
- [22] Bansal P., Singh D., Sud D. 2010, Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. *Separation and Purification Technology*, **72**, 357-365.
- [23] Karaoglu M. H., Ugurlu M. 2010, Studies on UV/NaOCl/TiO<sub>2</sub>/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195, *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 864-871.
- [24] Tang Z. W., An H. 1995, UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere*, **31**(9), 4157-4170.
- [25] Trabelsi H., Khadhraoui M., Hentati O. & Ksibi M. 2013, Titanium dioxide mediated photo-degradation of methyl orange by ultraviolet light. *Toxicological & Environmental Chemistry*, **95**(4), 543-558.
- [26] Hoffman M. R., Martin, S. Choi W., Bahnemann D. 1995, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95**, 69-96.
- [27] Papadama T., Xekoukoulotakis N. P., Poullos I., Mantzavinos D. 2007, Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr(VI) in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **186**, 308-315.
- [28] Tokode O., Prabhu R., Lawton L.A., Robertson P.K. 2014, The effect of pH on the photonic efficiency of the destruction of methyl orange under controlled periodic illumination with UV-LED sources, *Chemical Engineering Journal*, **246**, 337-342.
- [29] Andronic L., Perniu D. & Duta A. 2013, Synergistic effect between TiO<sub>2</sub> sol-gel and Degussa P25 in dye photodegradation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **66**(3), 472-480.
- [30] Guettaï N., Ait Amar H. 2005, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *Desalination*, **185**(1), 427-437.
- wastewater in presence of hydrogen peroxide: Effect of cerium doping titania. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **35**, 36-44.
- [6] Pettit S.L. 2014 Investigation of TiO<sub>2</sub> and InVO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Semiconductors for the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organics, Doctoral dissertation, University of South Florida
- [7] López-Muñoz M.J., Revilla A. & Alcalde G. 2015 Brookite TiO<sub>2</sub> based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As (III) in aqueous suspensions. *Catalysis Today*, **240** (part A), 138-145
- [8] Han F., Kambala V., Srinivasan M., Rajarathnam D., Naidu R. 2009, Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis A: General*, **359**, 25-40.
- [9] Nezamzadeh-Ejhieh A., Moazzeni N. 2013, Sunlight photodecolorization of a mixture of Methyl Orange and Bromocresol Green by CuS incorporated in a clinoptilolite zeolite as a heterogeneous catalyst, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **49**, 105-115.
- [10] Ali M.E., Gad-Allah T.A. & Badawy M.I. 2013, Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. *Applied Water Science*, **3**(1), 263-270.
- [11] Ghaedi M., Rahimi R., Tyagi I., Agarwal S. & Gupta V.K. 2016, Application of least squares support vector regression and linear multiple regression for modeling removal of methyl orange onto tin oxide nanoparticles loaded on activated carbon and activated carbon prepared from Pistacia atlantica wood. *Journal of Colloid and Interface Science*, **461**, 425-434.
- [12] Gomathi Devi L., Girish Kumar S., Mohan Reddy K. & Munikrishnappa C. 2009, Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, **164**(2), 459-467.
- [13] Chen Z. X., Jin X. Y., Chen Z., Megharaj M. & Naidu R. 2011, Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Colloid and Interface Science*, **363** (2), 601-607.
- [14] Pal J., Deb M. K., Deshmukh D. K. & Verma D. 2013, Removal of methyl orange by activated carbon modified by silver nanoparticles. *Applied Water Science*, **3** (2), 367-374.
- [15] Li P., Song Y., Wang S., Tao Z., Yu S. & Liu Y. 2014, Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, **22**, 132-138.
- [16] Murcia J. J., Hidalgo M. C., Navío J. A., Arana J. & Doña-Rodríguez J. M. 2014, Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO<sub>2</sub> Vs platinum-supported TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, **150**, 107-115.

# Modeling of a photocatalytic baffled reactor to degrade colored wastewater using response surface methodology

P. Zanganeh Ranjbar<sup>1</sup>, B. Ayati<sup>2\*</sup>, H. Ganjidoust<sup>3</sup>

1. Ph.D. Candidate, Environmental Eng. Div., Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University

2- Associate Prof., Environmental Eng. Div., Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University

3- Professor, Environmental Eng. Div., Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University

\*ayati\_bi@iust.ac.ir

## Abstract:

In this study, a baffled photocatalytic reactor was used to treat wastewater containing azo dye. Using this reactor could enhance in the wastewater passage time, decrease in contact distance due to existence of the colored wastewater and the effect of preventing the passage of UV ray, bring about turbulence in the current, prevent from short circuit phenomenon, increase at the current length, and cause enhancement in effective surface against the relatively low occupancy level that make it possible to construct this kind of reactors in larger scales. The dimensions of the Reactor were 20 cm\*25 cm\*50 cm and the baffle dimensions used in the reactor were selected 20 cm\*12 cm. The photocatalyst particles were fixed on baffles and then the experiments were conducted based on the experimental design by Design Expert software. In order to ensure adequate waste water to pass from the photoreactor, the rotary flow regime was used in the original design. In the research, Methyl orange one of the anionic dyes with the chemical formula  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  was used. This azo dye was the kind of amino benzene and has a functional azoic group (-N = N-) and cofactors  $NaSO_3$  and now widely used in dyeing textile, wood, paper, leather and printing applications. In order to investigate the effect of the main factors and optimizing colored wastewater treatment process by using  $TiO_2$  nanoparticles in the baffled reactor Response Surface Methodology, central composite design (CCD), was used. Based on the results, reducing the pH and initial dye concentration had synergetic effect on color and COD removal simultaneously. The effect of pH less than 5 and less than 75 mg/L concentrations are more rapidly. This phenomenon was a result of amphoteric behavior of  $TiO_2$  and the weakening of oxidation ability of the produced holes in alkaline conditions. The pH of the solution influence on how the  $TiO_2$  surface is ionized and leads to amphoteric behavior the  $TiO_2$  nanoparticles under different conditions and this behavior changes the oxidation ability of the process. Another reason for this phenomenon could be described as the reduction in light penetration due to increased dye concentration in the solution and the more dye adsorption on the surface of  $TiO_2$  causes a part of UV energy is absorbed by the molecules of the dye. Although Methyl orange is an anionic dye with the negatively charged sulfonic group thus in high pH, hydroxyl radicals lose the chances of reaction with the trapped dye quickly. At the same time reducing the pH and increasing the reaction time also increases the efficiency of COD and color removal and enhanced for the pH below 4 and after 6.5 hours for dye removal and at pH below 5 and after 8 hours for COD removal. This was due to increased opportunities for photocatalytic activity in acidic pHs reduce the initial dye concentration and increase the reaction time had amplified effect in efficiency of decolorization and reduction of COD. The rate of the phenomena was more obvious for the dye concentration less than 50 mg/L and after 8.5 hours. The results showed that the color removal efficiency was more than COD removal efficiency. The maximum amount of COD and color removal when the 50 mg /L initial dye concentration and at the pH= 5 were 98.81 and 69.7 percent, respectively, after 9.5 hours. The results data comply with reduced quadratic model with a correlation coefficient ( $R^2$ ) 94.95 and 95.30 percent for color and COD removal respectively that validate the model results. Laboratory assessment also indicated that due to the very small difference between the results of the represented model and the experimental data, the model was consistent with acceptable confidence level.

**Keywords:** Azo dye Methyl orange,  $TiO_2$ , baffled photoreactor, RSM, decolorization.