

تصفیه فاضلاب حاوی آلاینده سخت تجزیه پذیر از طریق فرایند اکسیداسیون پیشرفته ازن زنی

امیرمسعود یاسری^۱، فرهاد قادری^{۲*}، بهنوش خطائی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران-محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی علوم زمین، دانشگاه صنعتی اراک

چکیده

کلروفنل‌ها از آلاینده‌های آلی سخت تجزیه پذیر هستند که با طول عمر بالا و تجزیه پذیری کم در محیط زیست خطرات بسیاری برای جانداران به وجود می‌آورند. ازن زنی یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد که دارای قدرت بالایی برای حذف این نوع آلاینده‌ها است. در این پژوهش حذف ۴-کلروفنل با فرایند ازن زنی بررسی شده است. با توجه به مدل فیزیکی فرایند، مدل ریاضی راندمان حذف آلاینده با استفاده از روش سطح پاسخ ارائه شده است. پارامترهای زمان، غلظت ۴-کلروفنل، مقدار گاز ازن ورودی و pH به عنوان پارامترهای مستقل، و راندمان حذف آلاینده به عنوان پارامتر وابسته در نظر گرفته شد. بدین ترتیب، اثر هر یک از متغیرهای مستقل و اثر همزمان آنها بر متغیر وابسته و همچنین اثر متغیرهای مستقل بر یکدیگر نیز ارزیابی شده است. جهت انجام آزمایش‌ها از راکتور ناپیوسته استفاده گردید. با توجه به نتایج آزمایش‌ها، شرایط بهینه آزمایش در غلظت آلاینده برابر ۳۵ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۱۱، مقدار گاز ازن ۵ گرم بر ساعت و زمان ۳۰ دقیقه بدست آمد که منجر به حذف ۹۳/۵۲٪ آلاینده شد.

کلیدواژه‌ها: فاضلاب، ازن زنی، اکسیداسیون پیشرفته، آلاینده سخت تجزیه پذیر، طراحی آزمایش.

۱- مقدمه

آسیب‌های آلاینده‌های فنلی می‌تواند به مشکلات گوارشی، کبدی و کلیوی و حتی آسیب‌های ذهنی اشاره کرد. ۴-کلروفنل یکی از مشتقات فنل می‌باشد. استاندارد اتحادیه اروپا و آمریکا غلظت مورد تایید این آلاینده را به ترتیب ۵/۰ و ۱ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است (Pera-Tutis و همکاران، ۲۰۰۴؛ Kermani و همکاران، ۲۰۱۲؛ Gholizadeh و همکاران، ۲۰۱۳). روش‌های مختلفی مانند جذب توسط جاذب، جذب در حلال، تعویض یون، فرایند غشایی، اسمز معکوس و فرایند الکتروشیمیایی برای حذف ترکیبات فنلی ارائه شده است.

امروزه به جای روش‌های متداول قدیمی و پر هزینه از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه آلودگی‌های آلی سمی استفاده می‌شود (Khalegh و Qaderi، ۲۰۱۹؛ Sheikholeslami و همکاران، ۲۰۲۰؛ Bustillo-Lecompte، ۲۰۲۰). ازن زنی به دلیل پتانسیل اکسیداسیون بالاتر و تشکیل اکسیدکننده ثانویه (رادیکال‌های هیدروکسیل)، تأثیر خوبی بر حذف آلاینده‌های

با توسعه شهرها، افزایش جمعیت و گسترش صنایع مختلف روز به روز بر اهمیت کنترل آلاینده‌های آلی و فنلی در محیط زیست افزوده می‌شود که برای سلامتی انسان‌ها بسیار خطرناک هستند. ۴-کلروفنل‌ها از آلاینده‌های آلی سخت تجزیه پذیر (POPs) هستند که از صنایع نفتی، صنایع تولید حشره‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، عوامل ضد میکروبی و غیره تولید می‌شوند و در پژوهش‌های بسیاری حذف این آلاینده به روش‌های مختلف تصفیه بررسی شده است. (Cheng و همکاران، ۲۰۰۷؛ Dixit و همکاران، ۲۰۱۰؛ Mohammadi و همکاران، ۲۰۱۴؛ Guzman و همکاران، ۲۰۲۰؛ Fan و همکاران، ۲۰۲۱). کلروفنل‌ها خاصیت جذب بالایی توسط رسوبات رودخانه‌ای دارند و به دلیل بالا بودن طول عمر، ورود به منابع آبی و جذب توسط رسوبات خطرات بسیاری را برای محیط زیست به وجود آورده و در محیط پایدار باقی می‌مانند (Hägglom و همکاران، ۱۹۹۱؛ López و همکاران، ۲۰۰۷). از

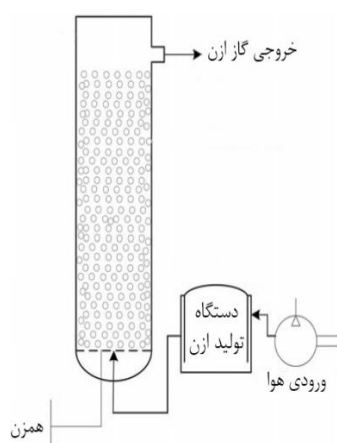
* نویسنده مسئول؛ شماره تماس: ۰۹۱۲۸۱۴۴۶۰۹

۲- روش تحقیق

در این بخش پس از ارائه ویژگی‌های راکتور مورد استفاده و آلاینده مورد نظر، به شرح طراحی آزمایش‌ها پرداخته شده است.

۲-۱- راکتور مورد استفاده

راکتور مورد استفاده، استوانه‌ای شکل به ابعاد ۱۶ سانتی‌متر قطر و ۲۲ سانتی‌متر ارتفاع می‌باشد. در داخل راکتور منفذی در کف جهت ورود گاز ازن تعبیه شده است. آلاینده به حجم ۱۵۰ سی‌سی در داخل این استوانه منتقل می‌شود و سپس با کاربرد همزن مغناطیسی یکنواختی تمام نقاط سیستم تامین می‌شود. گاز ورودی ازن به سیستم از دستگاه ازن ژنراتور ساخت شرکت دانش‌بنیان ساتیا بوده که تا ۵ گرم بر ساعت توان تولید گاز ازن را دارد. گاز مورد نیاز ازن ژنراتور از طریق کپسول اکسیژن تامین شده است. جهت کاربرد روش ازن‌زنی باید راکتوری طراحی نمود که تاثیر منفی بر عملکرد حذف آلاینده نداشته و در شرایط بهینه فرایند انجام شود. شکل ۱، سیستم تصفیه مورد استفاده در این تحقیق شامل راکتور، دستگاه ازن ژنراتور و ... را نشان می‌دهد؛ در آن از اتصالات پلاستیکی و لوله‌های پنوماتیکی استفاده شده تا گاز ازن انتقالی و حذف آلاینده تحت تاثیر جنس راکتور قرار نگیرد.



شکل ۱- راکتور ازن‌زنی

۲-۲- آلاینده مورد نظر

آلاینده ۴-کلروفلن با فرمول شیمیایی C_6H_5ClO و وزن مولکولی ۱۲۸/۵۶ گرم بر مول از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

۲-۳- طراحی آزمایش‌ها

در این پژوهش به منظور طراحی آزمایش‌ها، استخراج مدل و یافتن شرایط بهینه از روش سطح پاسخ استفاده می‌شود. این روش با معیار قرار دادن تعداد متغیرها و حدود بیشینه و کمینه تعیین شده برای هر متغیر، ماتریس آزمایش را طراحی می‌کند.

شیمیایی، آلی، ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر و پیوندهای آروماتیکی دارد (Schumacher و همکاران، ۲۰۰۴؛ Yang و همکاران، ۲۰۲۰؛ Liang و همکاران، ۲۰۲۱). پراکسید هیدروژن عامل شروع‌کننده بسیار مهم برای واکنش است که بر فرایند ازن‌زنی تأثیر می‌گذارد. تاثیر مستقیم رادیکال هیدروکسیل بر عملکرد حذف آلاینده از طریق ازن‌زنی، قابل توجه بسیاری پژوهشگران بوده است. با این وجود، توصیف شرایط تولید آن و بررسی پراکسید هیدروژن در حین ازن‌زنی ۴-کلروفلن در مطالعات گذشته محدود است (Trapido و همکاران، ۱۹۹۷؛ Yang و همکاران، ۲۰۲۰).

امروزه بررسی اثرات زیست محیطی عوامل مختلف صنعتی بارها از طریق مدلسازی بررسی شده است (Babanezhad و همکاران، ۲۰۱۷؛ Ebrahimi Ghadi و همکاران، ۲۰۱۹؛ Ebrahimi و Qaderi، ۲۰۲۱). روش سطح پاسخ^۱ (RSM) مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که برای مدل رگرسیون و ارزیابی اثرات متقابل پارامترها، توسعه و بهینه‌سازی فرایندها کاربرد دارد (Ashrafi و همکاران، ۲۰۱۶؛ Miranzadeh و همکاران، ۲۰۲۰؛ Dabbaghi و همکاران، ۲۰۲۱؛ Wang و همکاران، ۲۰۲۲). روشی قدرتمند برای تعیین تأثیر متغیرها بر فرایند حذف آلاینده است و می‌تواند عواملی را که تأثیر بیشتری بر فرایند تصفیه دارد نشان دهد (Ferreira و همکاران، ۲۰۰۷؛ Jafari و همکاران، ۲۰۱۲؛ Qaderi و Tamadoni، ۲۰۱۹). یکی از اهداف اصلی RSM تعیین شرایط عملیاتی بهینه برای فرایند تصفیه شده در طراحی آزمایش می‌باشد (Essam و همکاران، ۲۰۰۷؛ Mourabet و همکاران، ۲۰۱۲؛ Tavakoli Moghadam و Qaderi، ۲۰۱۹). این امر مستلزم تعیین سطوح متغیرهای ورودی مستقل است که منجر به حالت بهینه خروجی می‌شود؛ بنابراین می‌توان از آن برای بهینه‌سازی و مدلسازی فرایند تصفیه استفاده کرد. علاوه بر این، نیاز به اجزای کمتر یکی از مهمترین مزایای RSM است که منجر به صرفه جویی در مصرف مواد شیمیایی، زمان و هزینه می‌شود (Granato و همکاران، ۲۰۱۰؛ Ashrafi و همکاران، ۲۰۱۶). در رویکردهای طراحی تجربی سنتی مورد استفاده در RSM، مانند طراحی مرکب مرکزی، با افزایش فاکتورهای تجربی، تعداد ضرایب معادله مدل درجه دوم به طور تصاعدی افزایش می‌یابد و تعداد تست‌های آزمایشگاهی نیز افزایش می‌یابد (Cheng و همکاران، ۲۰۰۲؛ Chen و همکاران، ۲۰۲۱). با توجه به سایر مطالعات، در این تحقیق به بررسی حذف آلاینده ۴-کلروفلن به روش ازن‌زنی و تحت شرایط آزمایشگاهی پرداخته شد. بدین منظور، پس از طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ، اثرات متقابل و برهمکنش متغیرهای مستقل تعیین شده، شرایط بهینه و مدل پیشنهادی ارزیابی گردید.

¹ Response Surface Methodology

۱-۳-۲- متغیرهای مستقل و وابسته

متغیرهای مستقل در این پژوهش غلظت آلاینده $(\frac{mg}{l})$ ، pH، مقدار گاز ازن $(\frac{mg}{h})$ و زمان (min) می باشد. میزان جذب آلاینده با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۲۵ نانومتر (طول موج حداکثر جذب) سنجیده شد و غلظت آلاینده با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین و راندمان حذف محاسبه گردید.

۲-۳-۲- ارائه مدل و انتخاب شرایط بهینه

بهینه سازی با روش های مختلف مشکلاتی را به همراه دارد که به منظور غلبه بر آن، روش های تحلیلی با استفاده از تکنیک های آماری چند متغیره به کار گرفته شده است. از مهمترین این تکنیک ها، روش سطح پاسخ می باشد. این روش مجموعه ای از تکنیک های ریاضی و آماری بر اساس تناسب یک معادله چند جمله ای به داده های تجربی است که باید رفتار یک مجموعه داده را که با هدف پیش بینی های آماری تنظیم گشته، توصیف کند. متغیرهای متعددی ممکن است بر پاسخ مورد مطالعه تأثیر بگذارند و عملاً شناسایی و کنترل مقدار کوچکی از هر متغیر را غیر ممکن کند. بنابراین، باید متغیر با بیشترین اثر انتخاب شود و غربالگری های لازم برای تعیین اینکه کدام یک از چندین متغیر تجربی و اثرشان روی هم، تأثیر قابل توجهی دارد، انجام گیرد. ارائه مدل در این تحقیق بر اساس آزمایش های حاصل از روش سطح پاسخ انجام گرفت. برای ارزیابی رفتار غیر خطی نتایج، مدل Quadratic و نرم افزار Design expert-13 استفاده گردید. طبق این مدل ضروری است بر اساس پاسخ های به دست آمده ضرایب معادله ۱ محاسبه و جایگزین گردد. در این معادله k تعداد متغیرها، β_0 ثابت، β_i نشان دهنده ضرایب پارامترهای خطی، X_i نشان دهنده متغیرها، ϵ باقیمانده مربوط به آزمایش ها، β_{ij} ضرایب پارامترهای متقابل و β_{ii} نشان دهنده پارامترهای دوگانه است. همچنین در مدل Quadratic برای تعیین نقطه بحرانی (حداکثر، حداقل)، لازم است تابع چند جمله ای دارای معادلات درجه دوم مطابق معادله ۱ باشد.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad (1)$$

برای بررسی دقت مدل حاصل از شاخصی به نام P-value استفاده می شود. P-value شاخصی جهت بررسی احتمال خطا در مدل طراحی شده برای فرایند است که برای تعیین اعتبار مدل بررسی می شود. افزایش مقادیر P-value، نشان دهنده کاهش دقت مدل است؛ بنابراین با کمتر بودن این شاخص می توان دقت بالای مدل را نتیجه گرفت.

بدین ترتیب تعداد آزمون ها و سطوح هر متغیر در هر آزمایش مشخص می شود. زمانی که تعداد متغیرها زیاد باشد، این روش در مقایسه با روش های پرحجمی مانند فاکتوریل کامل ارجحیت دارد. طرح آزمایش به نحوی است که حتی بدون تکرار آزمون، نتایج آماری قابل اعتمادی به دست می آید. در این تحقیق، ابتدا آزمایش های اولیه انجام گرفت و بر اساس آنها و نیز بررسی سایر پژوهش ها، محدوده متغیرهای مستقل انتخاب گردید. سطوح انتخابی برای متغیرهای مستقل در جدول ۱ و آزمایش های طراحی شده در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۱- سطوح انتخابی پارامترهای مورد بررسی

بازه مورد نظر		واحد	متغیرهای مستقل
+	-		
۱۰۰	۳۵	mg/L	غلظت آلاینده
۵	۲/۵	g/h	مقدار گاز ازن
۱۱	۴/۵	-	pH
۳۰	۱۰	min	زمان

جدول ۲- آزمایش های طراحی شده

شماره	زمان (min)	ازن (g/h)	pH	آلاینده (mg/L)
۱	۳۰	۵	۱۱	۳۵
۲	۱۰	۲/۵	۴/۵	۳۵
۳	۲۰	۳/۷۵	۷/۷۵	۶۷/۵
۴	۰	۳/۷۵	۷/۷۵	۶۷/۵
۵	۲۰	۳/۷۵	۷/۷۵	۱۳۲/۵
۶	۳۰	۲/۵	۱۱	۳۵
۷	۳۰	۵	۱۱	۱۰۰
۸	۲۰	۳/۷۵	۷/۷۵	۶۷/۵
۹	۴۰	۳/۷۵	۷/۷۵	۶۷/۵
۱۰	۲۰	۶/۲۵	۷/۷۵	۶۷/۵
۱۱	۱۰	۲/۵	۴/۵	۱۰۰
۱۲	۱۰	۵	۱۱	۳۵
۱۳	۳۰	۲/۵	۴/۵	۱۰۰
۱۴	۲۰	۳/۷۵	۷/۷۵	۶۷/۵
۱۵	۲۰	۳/۷۵	۷/۷۵	۶۷/۵
۱۶	۲۰	۳/۷۵	۱،۲۵	۶۷/۵
۱۷	۲۰	۳/۷۵	۷/۷۵	۶۷/۵
۱۸	۱۰	۵	۱۱	۱۰۰
۱۹	۱۰	۵	۴/۵	۳۵
۲۰	۱۰	۲/۵	۱۱	۳۵
۲۱	۳۰	۲/۵	۴/۵	۳۵
۲۲	۲۰	۳/۷۵	۷/۷۵	۲/۵
۲۳	۳۰	۵	۴/۵	۳۵
۲۴	۳۰	۲/۵	۱۱	۱۰۰
۲۵	۳۰	۵	۴/۵	۱۰۰
۲۶	۲۰	۳/۷۵	۷/۷۵	۶۷/۵
۲۷	۱۰	۵	۴/۵	۱۰۰
۲۸	۱۰	۲/۵	۱۱	۱۰۰
۲۹	۲۰	۱/۲۵	۷/۷۵	۶۷/۵
۳۰	۲۰	۳/۷۵	۱۴	۶۷/۵

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز واریانس و تعیین پارامترهای موثر

آنالیز واریانس نتایج آزمایش‌ها برای مدل Quadratic در جدول ۳ ارائه شده است. مطابق جدول ۳، پارامترهای با p-value بیشتر از ۰/۰۲۵ در سطح معنی‌داری ۹۵ درصد دارای اثر معنی‌داری بر راندمان حذف آلاینده نیستند. بر این اساس پارامترهای غیر موثر حذف گردید و مدل اصلاح شده Quadratic بر اساس پارامترهای مستقل موثر مطرح و آنالیز واریانس مدل جدید در جدول ۴ ارائه گردید.

بر اساس تحقیقات پیشین مقدار P-value فراتر از ۰/۰۵ به معنای معنی‌داری اثر پارامتر است (Dabbaghi و همکاران، ۲۰۲۱؛ Wang و همکاران، ۲۰۲۲). بر این اساس، در جدول ۴ تمام متغیرها معنی‌دار هستند. در میان تمامی پارامترها فقط مقدار P-value پارامتر CD که مربوط به تاثیر پارامترهای زمان و مقدار گاز ازن است، عدد ۰/۸۴٪ را نشان می‌دهد که در نتیجه تاثیر بسیار بالای مقدار گاز ازن بر فرایند در مقابل تاثیر زمان است. پارامترهای pH و مقدار گاز ازن و غلظت آلاینده از پارامترهایی هستند که دارای مقدار P-value کمتر ۰/۰۰۰۱ می‌باشند و پارامتر زمان نیز در سطح احتمالی ۹۵٪ معتبر است. بر اساس جدول ۴ اثر همزمان و متقابل متغیرها بین پارامترهای pH و غلظت آلاینده (AB) چون دارای عدد p-value نزدیک به ۰/۰۲۵ است، احتمال داشتن تاثیر در مدل در آن وجود دارد و از حذف آن صرف نظر می‌شود. همچنین از اثر همزمان مقدار گاز ازن و زمان (CD) به دلیل داشتن p-value بالای آن نیز چنین برداشت می‌شود که در نتیجه نداشتن برهمکنش قابل ملاحظه آن‌ها می‌باشد.

جدول ۳- آنالیز واریانس نتایج آزمایش‌ها (مدل Quadratic)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	11478.01	14	819.86	1155.14	< 0.0001	significant
A-C 4CP	306.22	1	306.22	431.45	< 0.0001	
B-pH	756.68	1	756.68	1066.12	< 0.0001	
C-CO3	473.30	1	473.30	666.86	< 0.0001	
D-Time	7983.14	1	7983.14	11247.85	< 0.0001	
AB	3.46	1	3.46	4.87	0.0433	
AC	20.06	1	20.06	28.27	< 0.0001	
AD	23.37	1	23.37	32.92	< 0.0001	
BC	193.54	1	193.54	272.69	< 0.0001	
BD	84.07	1	84.07	118.45	< 0.0001	
CD	0.0289	1	0.0289	0.0407	0.8428	
A ²	129.08	1	129.08	181.87	< 0.0001	
B ²	72.93	1	72.93	102.76	< 0.0001	
C ²	120.34	1	120.34	169.55	< 0.0001	
D ²	1116.87	1	1116.87	1573.62	< 0.0001	
Residual	10.65	15	0.7097			
Lack of Fit	0.4376	10	0.0438	0.0214	1.0000	not significant
Pure Error	10.21	5	2.04			
Cor Total	11488.66	29				

سایر اثرات همزمان مانند غلظت آلاینده و مقدار گاز ازن (AC)، غلظت آلاینده و زمان (AD)، pH و مقدار گاز ازن (BC)، pH و زمان (BD) معنی‌دار است و در ادامه نتایج مربوط به اثر همزمان و برهمکنش این متغیرها مورد بحث قرار خواهد گرفت. به‌علاوه،

سایر پارامترهای تاثیرگذار بر مدل (دما و ...) کنترل شده تا بیشترین دقت و اعتبار مدل (R² نزدیک به ۱) به دست آید.

۳-۲- اثر هر یک از متغیرهای مستقل

در این قسمت اثر هر یک از متغیرهای pH، غلظت آلاینده، مقدار گاز ازن و زمان بر راندمان حذف آلاینده از آب بررسی شده است.

جدول ۴- آنالیز واریانس نتایج آزمایش‌ها (مدل Quadratic)

اصلاح شده

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	11477.98	13	882.92	1323.33	< 0.0001	significant
A-C 4CP	306.22	1	306.22	458.97	< 0.0001	
B-pH	756.68	1	756.68	1134.12	< 0.0001	
C-CO3	473.30	1	473.30	709.39	< 0.0001	
D-Time	7983.14	1	7983.14	11965.23	< 0.0001	
AB	3.46	1	3.46	5.18	0.0370	
AC	20.06	1	20.06	30.07	< 0.0001	
AD	23.37	1	23.37	35.02	< 0.0001	
BC	193.54	1	193.54	290.09	< 0.0001	
BD	84.07	1	84.07	126.01	< 0.0001	
A ²	129.08	1	129.08	193.47	< 0.0001	
B ²	72.93	1	72.93	109.32	< 0.0001	
C ²	120.34	1	120.34	180.36	< 0.0001	
D ²	1116.87	1	1116.87	1673.98	< 0.0001	
Residual	10.68	16	0.6672			
Lack of Fit	0.4665	11	0.0424	0.0208	1.0000	not significant
Pure Error	10.21	5	2.04			
Cor Total	11488.66	29				

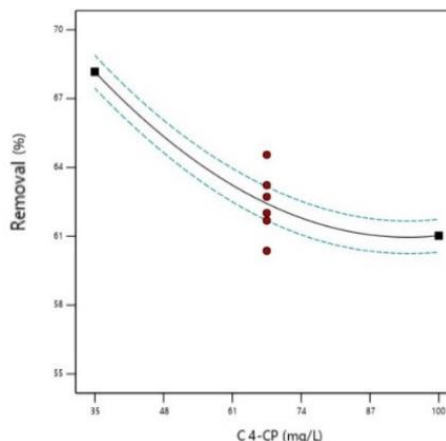
۳-۲-۱- اثر غلظت آلاینده

در شکل ۲ اثر غلظت آلاینده بر روند تصفیه ارائه شده است. بر اساس نتایج حاصل در مقادیر ثابت برای سایر پارامترها، با افزایش غلظت آلاینده راندمان تصفیه با شیبی چشمگیر در حال کاهش می‌باشد. غلظت آلاینده از ۳۵ تا ۷۴ با شیبی قابل توجه برای حذف آلاینده، کاهش یافته است. راندمان حذف مشاهده شده در غلظت آلاینده برابر با ۱۰۰، با راندمان پایین حذف آلاینده قابل توجیه است و افزایش راندمان با تغییر حالت از غلظت پایین تر به غلظت بالاتر دلیل کاهش راندمان حذف است. بر اساس نتایج حاصل، بیشترین راندمان حذف برای تصفیه در غلظت آلاینده برابر با ۳۵ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است. این رفتار غلظت آلاینده در سایر تحقیقات در زمینه آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر نیز گزارش شده است (Tavakoli Moghadam و Qaderi، ۲۰۱۹).

در زمینه استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نیز این روند مربوط به عامل اکساینده را گزارش کرده‌اند (Qaderi و Khalegh، ۲۰۱۹؛ Sheikholeslami و همکاران، ۲۰۲۰).

۴-۲-۳- اثر زمان

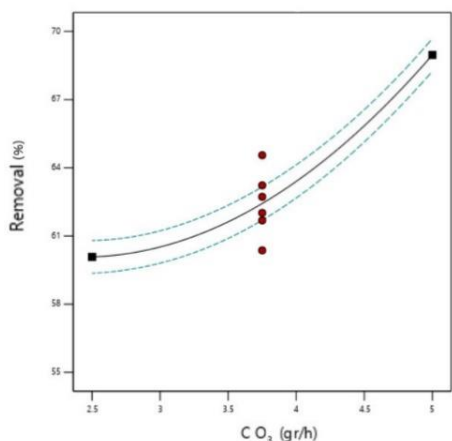
در شکل ۵ اثر زمان بر راندمان تصفیه، در شرایط ثابت برای سایر پارامترها ارائه شده است. طبق این شکل، با افزایش زمان، سرعت تصفیه افزایش می‌یابد. دلیل رفتار مشاهده شده با توجه به فرصت بیشتر برای واکنش بین آلاینده و عامل حذف کننده آن تفسیر می‌گردد. اما این افزایش سرعت به صورت خطی نبوده و با نزدیک شدن به انتهای بازه تصفیه (حدود ۳۰ دقیقه) کمی کاهش یافته است. این تفسیر از شیب انتهایی نمودار نیز مشهود است.



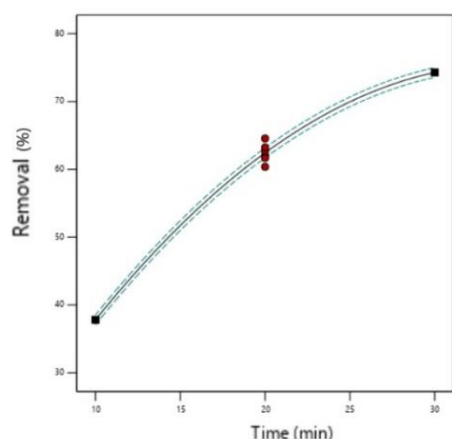
شکل ۲- اثر غلظت آلاینده بر راندمان فرایند

۴-۲-۲- اثر pH

در شکل ۳، اثر افزایش pH بر راندمان حذف آلاینده در شرایط ثابت برای سایر پارامترها ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش pH از ۴/۵ تا ۱۱، راندمان حذف آلاینده، روند افزایشی دارد. با زیاد شدن pH، سطح تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش پیدا کرده و برای حذف با سرعت و شدت بیشتر در زمان کمتر، شرایط فراهم می‌شود در نتیجه راندمان حذف آلاینده افزایش می‌یابد. از طرفی می‌توان گفت در فضای بازی و شرایط یکسان برای سایر پارامترها بیشترین راندمان حذف دیده شده است. این رفتار متغیر pH در سایر تحقیقات در ازن زنی نیز مشاهده می‌شود (Qaderi و Tamadoni، ۲۰۱۹).



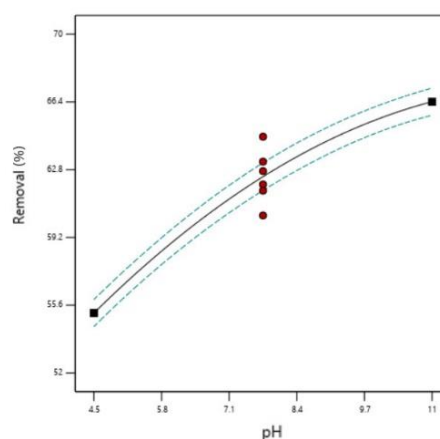
شکل ۴- اثر مقدار گاز ازن بر راندمان فرایند



شکل ۵- اثر زمان بر راندمان فرایند

۴-۳- برهمکنش متغیرها

بر اساس آنالیز واریانس نتایج در فرایند تصفیه مورد مطالعه مشاهده گردید که برخی از متغیرهای مستقل بر یکدیگر اثرات معکوس و یا هم‌افزایی دارند؛ که در شکل‌های ۶ تا ۱۰ این اثرات ارائه شده است.



شکل ۳- اثر pH بر راندمان فرایند

۴-۲-۳- اثر مقدار گاز ازن

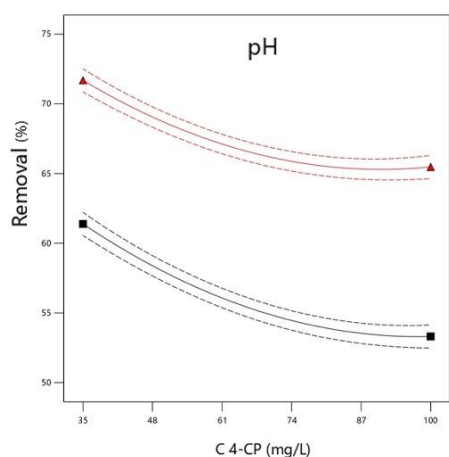
اثر مقدار گاز ازن بر راندمان حذف در شرایط ثابت برای سایر پارامترها در شکل ۴ ارائه شده است. طبق آن، با افزایش مقدار گاز ازن از ۲/۵ تا ۵ گرم بر لیتر، راندمان تصفیه افزایش داشته است. دلیل این امر افزایش مقدار گاز ازن و در نتیجه افزایش سطح تماس آلاینده با ازن و افزایش تعداد واکنش‌ها می‌باشد. سایر تحقیقات

۳-۳-۳- برهمکنش غلظت آلاینده و pH

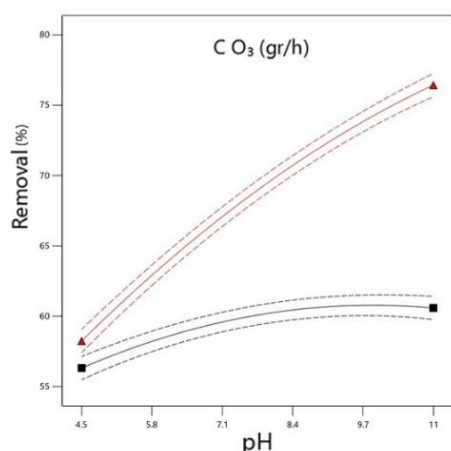
طبق شکل ۸ که برهمکنش دو پارامتر غلظت آلاینده و pH را نشان می‌دهد، می‌توان دریافت که با افزایش غلظت آلاینده از سطح ۱- (خط سیاه رنگ) به سطح ۱+ (خط قرمز رنگ) سرعت واکنش کمی کاهش پیدا کرده، بنابراین دو پارامتر مورد نظر بر یکدیگر اثر کاهنده دارند.

۳-۳-۴- برهمکنش pH و مقدار گاز ازن

شکل ۹ که برهمکنش دو پارامتر pH و مقدار گاز ازن را ارائه می‌دهد، نشان دهنده آن است که با افزایش pH از سطح ۱- به سمت ۱+ (از خط سیاه به سمت خط قرمز) روی نمودار، سرعت واکنش و راندمان حذف به صورت چشمگیری افزایش پیدا کرده و این دو پارامتر بر یکدیگر اثر افزایشی دارند. این موضوع همچنین با استناد بر رفتار آن‌ها به صورت مجزا بر راندمان حذف، قابل پیش‌بینی بوده، زیرا هر کدام با افزایش مقادیرشان تاثیر افزایشی بر راندمان حذف داشته‌اند.



شکل ۸- برهمکنش غلظت آلاینده و pH



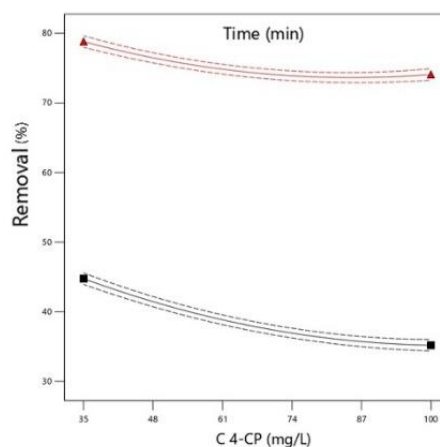
شکل ۹- برهمکنش pH و مقدار گاز ازن

۳-۳-۱- برهمکنش غلظت آلاینده و زمان

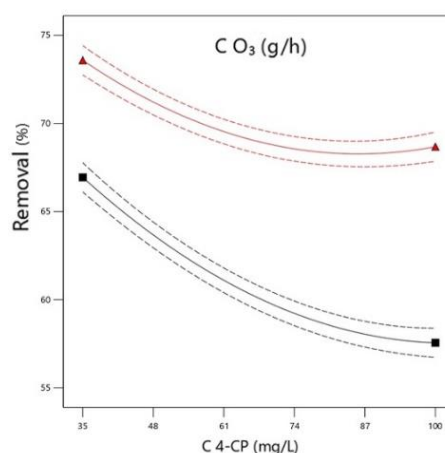
مطابق شکل ۶ می‌توان گفت که برهمکنش دو پارامتر زمان و غلظت آلاینده کاهنده بوده، بدین صورت که با افزایش غلظت آلاینده از سطح ۱- (خط قرمز رنگ) به سطح ۱+ (خط سیاه رنگ) سرعت واکنش کاهش پیدا کرده و راندمان حذف کمی رو به کاهش رفته است؛ در نتیجه غلظت آلاینده بر زمان، اثر معکوس داشته است.

۳-۳-۲- برهمکنش غلظت آلاینده و مقدار گاز ازن

شکل ۷ نشان دهنده برهمکنش دو پارامتر غلظت آلاینده و مقدار گاز ازن می‌باشد. همانطور که در نمودار مشخص است با توجه به شیب ۲ خط سیاه (سطح ۱- پارامتر غلظت آلاینده) نسبت به خط قرمز (سطح ۱+ پارامتر غلظت آلاینده) که مقدار آن کاهش یافته، می‌توان گفت که این دو پارامتر بر یکدیگر اثر کاهنده یا معکوس دارند. این موضوع با توجه به نمودارهای تاثیر پارامترها به تنهایی قابل بیان نیست، زیرا رفتارهای متفاوتی دارند.

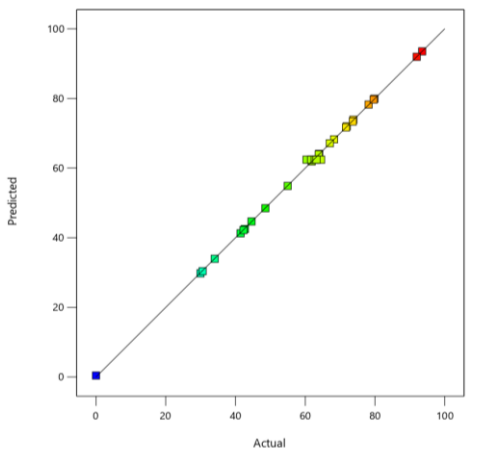


شکل ۶- برهمکنش غلظت آلاینده و زمان



شکل ۷- برهمکنش غلظت آلاینده و مقدار گاز ازن

در رابطه ۳ است. در آن، در واقع نزدیک بودن و تجمع نقاط پیش‌بینی شده به خط مایل که بیانگر مقدار واقعی به دست آمده از آزمایش‌های طراحی شده است، گویای کارآمد بودن مدل برای پیش‌بینی رفتار متغیر پاسخ می‌باشد. بر اساس نتایج این تحقیق و به کمک روش سطح پاسخ شرایط بهینه متغیرهای مستقل برای دستیابی به بیشترین راندمان حذف آلاینده در pH برابر با ۱۱، مقدار گاز ازن برابر با ۵ گرم بر ساعت، غلظت آلاینده ۳۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان واکنش برابر با ۳۰ دقیقه، برابر با ۹۳/۵۲٪ بدست آمد که با تکرار آن اعتبارسنجی مدل ثابت گردید.



شکل ۱۱- دقت و اعتبار مدل

۴- نتیجه گیری

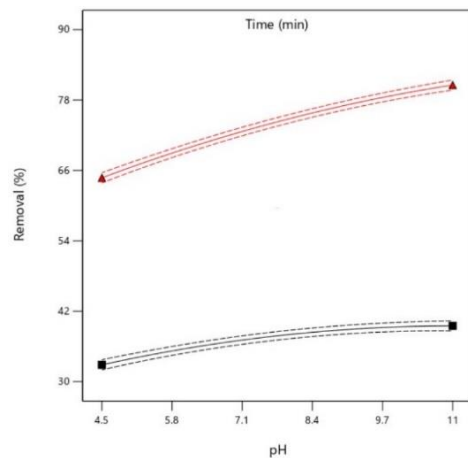
در این پژوهش طی فرایند ازن‌زنی، آلاینده آلی سخت‌تجزیه‌پذیر ۴-کلروفنل مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به میزان خطرناک بودن این آلاینده و طول عمر بالای آن، ضرورت حذف آن با راندمان حداکثری وجود دارد. لذا در این تحقیق، ضمن رسیدن به این هدف، به بهینه‌سازی شرایط حاکم بر فرایند تصفیه و مدلسازی آن جهت پیش‌بینی رفتار فرایند و راندمان تصفیه تحت شرایط مختلف پرداخته شد. بدین منظور با بهره‌گیری از روش سطح پاسخ، متغیرهای pH، غلظت آلاینده ۴-کلروفنل، مقدار گاز ازن و زمان به عنوان متغیرهای مستقل، و راندمان حذف آلاینده به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. به علاوه، اثرات متقابل پارامترها به علاوه اثرات هر یک به طور مجزا ارزیابی گردید. طبق شرایط بهینه حاصل از انجام آزمایش‌ها راندمان حذف به بیش از ۹۰٪ رسید؛ که نشان می‌دهد فرایند ازن‌زنی مورد بررسی می‌تواند در تصفیه فاضلاب حاوی ۴-کلروفنل بسیار موثر باشد.

۵- مراجع

Ashrafi SD, Kamani H, Arezomand, HS, Yousefi N, Mahvi AH, "Optimization and modeling of process variables for adsorption of Basic Blue 41 on NaOH-modified rice husk using response surface

۵-۳-۳- برهمکنش pH و زمان

شکل ۱۰ نشان دهنده برهمکنش دو پارامتر pH و زمان است و از آن چنین دریافت می‌شود که با گذشت زمان و افزایش پارامتر pH از سطح ۱- (خط سیاه رنگ) به سطح ۱+ (خط قرمز رنگ) روند کاهش غلظت آلاینده در سیستم افزایش پیدا کرده و در نتیجه پارامتر زمان و pH بر یکدیگر اثر افزایشی و کمک کننده دارند. این برداشت در نمودارهای تاثیر هر یک از پارامترهای مستقل به تنهایی نیز مشهود بود، زیرا که هر یک از آنها سرعت راندمان حذف را افزایش می‌دهند.



شکل ۱۰- برهمکنش pH و زمان

۴-۳- ارائه و اعتبارسنجی مدل و تعیین شرایط بهینه

در این تحقیق بر اساس آنالیز واریانس نتایج، متغیرهای مستقل موثر بر تصفیه مشخص گردید. در ادامه، به کمک روش سطح پاسخ مدل اصلاح شده Quadratic برای پیش‌بینی مقدار تصفیه به صورت Coded رابطه ۲ و به صورت Actual رابطه ۳ پیشنهاد شده است.

(۲)

$$Removal = 62.43 - 3.57(A) + 5.62(B) + 4.44(C) + 18.24(D) + 0.4648(AB) + 1.12(AC) + 1.21(AD) + 3.48(BC) + 2.29(BD) + 2.17(A)^2 - 1.63(B)^2 + 2.09(C)^2 + 6.38(D)^2$$

(۳)

$$Removal = 50.18188 - .599002(A) - 0.797454(B) - 14.99679(C) + 3.57867(D) + 0.0044(A)(B) + 0.027563(A)(C) + 0.003178(A)(D) + 0.856123(B)(C) + 0.7053(B)(D) + 0.002054(A)^2 - 0.154383(B)^2 + 1.34053(C)^2 - 0.06813(D)^2$$

که در آن، A غلظت آلاینده، B مقدار pH، C مقدار گاز ازن و D زمان هستند. شکل ۱۱ نشان دهنده دقت و اعتبار مدل مطرح

- Granato D, Ribeiro JCB, Castro IA, Masson ML, "Sensory evaluation and physicochemical optimization of soy-based desserts using response surface methodology", *Food Chemistry*, 2010, 121(3), 899-906.
- Guzmán IC, Rodríguez JL, Poznyak T, Chairez I, Hernández I, Hernández RT, "Catalytic ozonation of 4-chlorophenol and 4-phenolsulfonic acid by CeO₂ films", *Catalysis Communications*, 2020, 133, 105827.
- Hägglblom M, Salkinoja-Salonen M, "Biodegradability of chlorinated organic compounds in pulp bleaching effluents", *Water Science and Technology*, 1991, 24(3-4), 161-170.
- Jafari AJ, Kalantari RR, Gholami M, Esrafil A, "Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation", *Iranian Journal of Health and Environment*, 2012, 5(2), 167-178.
- Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafil A, "Effectiveness of Rice Husk Ash in Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies", *Iranian Journal of Health & Environment*, 2012, 5(2).
- Khalegh R, Qaderi F, "Optimization of the effect of nanoparticle morphologies on the cost of dye wastewater treatment via ultrasonic/ photocatalytic hybrid process", *Applied Nanoscience*, 2019, 9, 1869-1889.
- Liang Z, Xu X, Cao R, Wan Q, Xu H, Wang J, Lin Y, Huang T, Wen G, "Synergistic effect of ozone and chlorine on inactivating fungal spores: Influencing factors and mechanisms", *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420, 126610.
- López. A, Pic JS, Benbelkacem H, Debellefontaine H, "Influence of t-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2007, 46(7), 649-655.
- Miranzadeh M, Afshari F, Khataei B, Kassae M, "Adsorption and photocatalytic removal of arsenic from water by a porous and magnetic nanocomposite: Ag/TiO₂/Fe₃O₄@ GO", *Adv. J. Chem. A*, 2020, 3(4), 408-421.
- Mohammadi A, Asgari G, Almasi H, "Removal of 2, 4 dichlorophenol using persulfate activated with ultrasound from aqueous solutions", *Journal of Environmental Health Engineering*, 2014, 1(4), 259-270.
- Mourabet M, El Rhilassi A, El Boujaady H, Bennani-Ziatni M, El Hamri R, Taitai A, "Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic tricalcium phosphate using Box-Behnken design and desirability function", *Applied Surface Science*, 2012, 258(10), 4402-4410.
- Pera-Titus M, García-Molina V, Baños MA, Giménez J, Esplugas S, "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(4), 219-256.
- Schumacher J, Pi YZ, Jekel M, "Ozonation of persistent DOC in municipal WWTP effluent for groundwater recharge", *Water Science and Technology*, 2004, 49(4), 305-310.
- methodology", *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(30), 14051-14059.
- Babanezhad E, Amini Rad H, Hosseini Karimi SS, Qaderi F, "Investigating nitrogen removal using simultaneous nitrification-denitrification in transferring wastewater through collection networks with small-diameter pipes", *Water Pract Technol*, 2017, 12, 396-405.
- Bustillo-Lecompte C, "Advanced Oxidation Processes: Applications, Trends, and Prospects", *IntechOpen*, 2020.
- Chen X, Zhan S, Chen D, He C, Tian S, Xiong Y, "Grey Fe-CeO₂-σ for boosting photocatalytic ozonation of refractory pollutants: Roles of surface and bulk oxygen vacancies", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286, 119928.
- Cheng B, Zhu N, Fan R, Zhou C, Zhang G, Li W, Ji K, "Computer aided optimum design of rubber recipe using uniform design", *Polymer testing*, 2002, 21(1), 83-88.
- Cheng Y, Sun H, Jin W, Xu N, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with combustion synthesized TiO₂ under visible light irradiation", *Chemical Engineering Journal*, 2007, 128(2-3), 127-133.
- Dabbaghi F, Rashidi M, Nehdi ML, Sadeghi H, Karimaei M, Rasekh H, Qaderi F, "Experimental and informational modeling study on flexural strength of eco-friendly concrete incorporating coal waste", *Sustainability*, 2021, 13 (13), 7506.
- Dixit A, Mungray AK, Chakraborty M, "Photochemical oxidation of phenol and chlorophenol by UV/H₂O₂/TiO₂ process: a kinetic study", 2nd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering, 2010, IEEEE, 153-157.
- Ebrahimi M, Qaderi F, "Determination of the most effective control methods of SO₂ pollution in Tehran based on adaptive neuro-fuzzy inference system", *Chemosphere*, 2021, 263, 128002.
- Ebrahimi Ghadi M, Qaderi F, Babanezhad E, "Prediction of mortality resulted from NO₂ concentration in Tehran by Air Q+ software and artificial neural network", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16 (3), 1351-1368.
- Essam T, Amin MA, El Tayeb O, Mattiasson B, Guieysse B, "Sequential photochemical-biological degradation of chlorophenols", *Chemosphere*, 2007, 66(11), 2201-2209.
- Fan W, An W, Huo M, Xiao D, Lyu T, Cui J, "An integrated approach using ozone nanobubble and cyclodextrin inclusion complexation to enhance the removal of micropollutants", *Water Research*, 2021, 196, 117039.
- Ferreira SC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, da Silva EP, Portugal LA, Dos Reis PS, Souza AS, Dos Santos WNL, "Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods", *Analytica chimica acta*, 2007, 597(2), 179-186.
- Gholizadeh AM, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M, "Comparative investigation of 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol removal using granulated activated Carbon and Rice Husk Ash", *Tolooebehdasht*, 2013, 11(3), 66-78.

- Sheikholeslami Z, Yousefi Kebria D, Qaderi F, "Application of γ -Fe₂O₃ nanoparticles for pollution removal from water with visible light", *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 299, 112-118.
- Tamadoni A, Qaderi F, "Optimization of soil remediation by ozonation for PAHs contaminated soils", *Ozone: Science & Engineering*, 2019, 41(5): 454-472.
- Tavakoli Moghadam M, Qaderi F, "Modeling of petroleum wastewater treatment by Fe/Zn nanoparticles using the response surface methodology and enhancing the efficiency by scavenger", *Results in Physics*, 2019, 15, 102566.
- Trapido M, Veressinina Y, Hentunen JK, Hirvonen A, "Ozonation of chlorophenols: kinetics, by-products and toxicity", *Environmental technology*, 1997, 18(3), 325-332.
- Wang L, Qi C, Lu Y, Arowo M, Shao L, "Degradation of Bisphenol A by ozonation in a rotating packed bed: Modeling by response surface methodology and artificial neural network", *Chemosphere*, 2022, 286, 131702.
- Yang J, Luo C, Li T, Cao J, Dong W, Li J, Ma J, "Superfast degradation of refractory organic contaminants by ozone activated with thiosulfate: Efficiency and mechanisms", *Water Research*, 2020, 176, 115751.