

## ***Optimization of the Catalytic Ozonation Process via MgO in Presence of Persulfate for Removal of Dye from Real Textile Wastewater Applying Fractional Factorial 3-Level Design***

Ghorban Asgari<sup>1</sup>,  
Reza Shokoohi<sup>2</sup>,  
Abdol Motaleb Seid Mohammadi<sup>2</sup>,  
Ghodratollah Roshanaei<sup>3</sup>,  
Marzieh Bagheri<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of Biostatistics and Epidemiology, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

<sup>4</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical sciences, Hamedan, Iran

(Received June 29, 2016 ; Accepted September 18, 2016)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Using catalysts to enhance the efficiency of the ozonation process (known as catalytic ozonation process) has received much attention in recent years. This study aimed at examining the overall feasibility of using catalysts ozone as catalyst in ozonation process for decolorization and mineralization of a real textile wastewater in presence of persulfate.

**Materials and methods:** This experimental study was conducted on a laboratory scale reactor using a semi-batch mode. The effect of persulfate, ozone flow rate, reaction time and catalytic dose in dye and COD was investigated in an optimal state of textile wastewater. To obtain optimization test, the experiment was performed by fractional factorial method at three-level factorial (3k-p) with a high resolution (VI).

**Results:** In this study, 15 min contact time ( $P = 0.006$ ) and 0.5g/L dose of catalyst ( $P=0.029$ ) had the best effect on color removal. Moreover, the interaction of these parameters were found to be significant ( $P= 0.025$ ). The optimum condition for color removal was achieved at 15 min reaction time, ozone flow rate of 2 L/min, 1.5 mM persulfate and catalyst dosage of 0.5 g/L. Optimum efficiency removal for color and COD in textile wastewater were 96% and 75%, respectively.

**Conclusion:** Application of nano-magnesium oxide with ozone in presence of persulfate showed synergistic effect and buffering property in decolorization and mineralization of textile wastewater. It also increases the efficacy of color removal and improves mineralization so, there would be no need for pH adjustment.

**Keywords:** nano-magnesium oxide, persulfate, experimental design, textile wastewater

J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 26 (145): 268-282 (Persian).

# بهینه سازی فرآیند تلفیقی ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از اکسید منیزیم در حضور پرسولفات در حذف رنگ از فاضلاب واقعی با مدل آماری کسری سه سطحی

قربان عسگری<sup>۱</sup>

رضا شکوهی<sup>۲</sup>

عبدالمطلب صید محمدی<sup>۳</sup>

قدرت الله روشنایی<sup>۳</sup>

مرضیه باقری<sup>۴</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** استفاده از کاتالیزورها به منظور افزایش راندمان فرآیند ازن زنی متداول به عنوان فرایند ازن زنی کاتالیزوری شناخته می شود که در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این مطالعه با هدف کلی بررسی امکان سنجی استفاده از کاتالیزور در فرآیند ازن زنی برای رنگ زدایی و معدنی سازی فاضلاب واقعی نساجی در حضور پرسولفات انجام شده است.

**مواد و روش ها:** این مطالعه تجربی، در یک راکتور نیمه پیوسته انجام شد که اثر پرسولفات، دبی ازن زنی، زمان واکنش و دوز کاتالیزور. برای حذف رنگ و COD در حالت بهینه از طرح آزمایش با روش فاکتوریل کسری عاملی سه سطحی ( $3^{k-p}$ ) با درجه تفکیک بالای VI استفاده گردید.

**یافته ها:** نتایج حاصل از آنالیز داده ها نشان داد که زمان تماس ۱۵ دقیقه ( $p=0/006$ ) و دوز کاتالیزور ۰/۵ گرم در لیتر ( $p=0/029$ ). بیش ترین اثر را روی متغیر پاسخ (درصد حذف رنگ) داشت و اثر متقابل این پارامترها معنی دار می باشد. شرایط بهینه حذف رنگ براساس آنالیز واریانس و مدل مناسب به دست آمده در زمان واکنش ۱۵ دقیقه، دبی ازن زنی ۲ لیتر در دقیقه، دوز پرسولفات ۱/۵ میلی مول بر لیتر و دوز کاتالیزور ۰/۵ گرم در لیتر بود. در شرایط بهینه راندمان حذف رنگ از فاضلاب نساجی ۹۶ درصد و حذف COD ۷۵ درصد به دست آمد.

**استنتاج:** استفاده از نانواکسید منیزیم به همراه ازن در حضور پرسولفات، اثر هم افزایی و خاصیت بافری در حذف رنگ و معدنی سازی فاضلاب نساجی دارد و به شدت کارایی رنگ زدایی و معدنی سازی را افزایش داد و نیاز به اصلاح pH در فرآیند را منتفی می سازد.

**واژه های کلیدی:** نانو اکسید منیزیم، پرسولفات، طرح آزمایش، فاضلاب نساجی

## مقدمه

مهم ترین مساله زیست محیطی مربوط به صنایع نساجی، تخلیه فاضلاب ناشی از فرآیندهای رنگرزی و تکمیلی به محیط زیست است که عموماً شامل ۱۰۰۰۰ نوع رنگ است، که می تواند برای سلامت انسان و محیط

E-mail: m.bagheri3113@yahoo.com

**مؤلف مسئول:** مرضیه باقری - همدان: علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

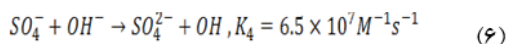
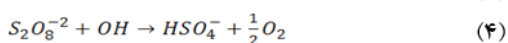
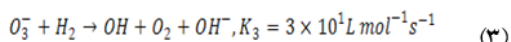
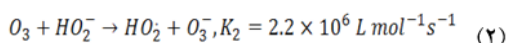
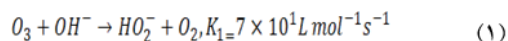
۳. دانشیار، گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۴/۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۴/۱۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۶/۲۸

سمی باشد (۱). فاضلاب تخلیه شده از صنایع نساجی و فرآیند ای رنگ رزی منبع قابل توجهی از آلودگی است که رنگ زیاد، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی بالا، pH متغیر بالا و ذرات معلق و نسبت Biochemical oxygen demand (BOD) به Chemical oxygen demand (COD) پائین از جمله این موارد است (۲). فاضلاب‌های رنگی حاوی مواد شیمیایی سمی و سرطان‌زا نظیر بنزیدین و دیگر ترکیبات معطر است که عامل جدی آلودگی محیط زیست به‌شمار می‌روند (۳). مقررات سخت‌گیرانه‌ای در سراسر جهان در مورد تصفیه پساب‌های نساجی و صنایع مرتبط با آن قبل از تخلیه به محیط زیست وجود دارد، که این مقررات منجر به افزایش تقاضا درخصوص فناوری‌های سازگار با محیط زیست در حذف رنگ از فاضلاب شده است (۴). تصفیه فاضلاب نساجی به دلیل حضور مواد رنگزا که دارای خواص سرطان‌زایی و جهش‌زایی برای انسان می‌باشد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. هم‌چنین به دلیل سمی بودن این فاضلاب‌ها، کارایی چندایی ندارند. روش‌های تصفیه بیولوژیکی با وجود مواد سمی ناشی از رنگ‌زها برای میکرو ارگانیسم‌ها مناسب نمی‌باشند و استفاده از کلر نیز به دلیل تولید ترکیبات جانبی کاربرد ندارد، روش‌های فیزیکی شیمیایی شامل جذب سطحی (مثلا کربن فعال)، انعقاد-لخته‌سازی (با استفاده از نمک‌های معدنی یا پلی‌مرها) می‌باشد که استفاده از کربن فعال برای حذف رنگ از این نوع فاضلاب‌ها نتایج خوبی دارد اما در صورتی که غلظت ترکیبات رنگ از حد مشخصی بیش‌تر شود جاذب به سرعت اشباع شده و نیاز به تعویض و احیا مجدد دارد، اگر حجم تولید فاضلاب زیاد باشد این روش مرقون به صرفه نخواهد بود (۵). استفاده از روش تبادل یون برای فاضلاب‌های حاوی مواد نامحلول، راندمان پایینی دارد و روش تبادل‌کننده یونی نیاز به فعال‌سازی دایمی دارد و معمولا در حجم‌های زیاد مرقون به صرفه نیست. استفاده از مواد منعقدکننده به دلیل حجم لجن زیاد توصیه نمی‌شود. روش الکتروشیمیایی

میزان سختی و هدایت الکتریکی در پساب خروجی را افزایش می‌دهد (۶). در روش اسمز معکوس هم ضمن نیاز به فرآیند پیش تصفیه، هزینه فرآیند نسبت به سایر روش‌ها بسیار گران قیمت است (۷). یکی از موثرترین روش‌ها، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) Advanced oxidation process هستند (۸). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مزایای قابل توجهی نظیر عدم تولید مقادیر زیادی لجن در مقایسه با روش‌های تصفیه متداول دارد. حذف آلاینده‌ها در فرآیند AOP بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد نظیر رادیکال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا است که توانایی معدنی سازی بسیاری از ترکیبات آلی سمی را به مواد معدنی اکسید دارد (۹). فرآیندهای AOPS از نظر راهبری ساده، کم هزینه و با کارایی بالا است (۱۰) که قادر خواهند بود ترکیبات آلی را به آب و دی اکسید کربن تثبیت کنند (۱۱). اگرچه ازن به تنهایی می‌تواند به‌عنوان یک اکسیدکننده قوی در حذف آلاینده‌های آلی موثر باشد، اما کارایی معدنی سازی ناچیز آن محدود است (۱۲)، هم‌چنین حلالیت کم و تولید محصولات جانبی که ممکن است در برخی موارد از آلاینده مورد نظر نیز سمی‌تر باشد، کاربرد آن را از نظر اقتصادی و بهداشتی با محدودیت‌هایی مواجه کرده است (۱۳، ۱۴). لذا اکثر مطالعات در جهت بررسی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری Catalytic Ozonation Processes (COP) به عنوان یک فرایند ترکیبی AOP مطرح شده است (۱۵). از مزایای فرآیند COP افزایش سرعت اکسیداسیون، کاهش زمان واکنش و در نتیجه کاهش هزینه‌های تصفیه است (۱۶). امروزه بحث استفاده از نانو ذرات به عنوان کاتالیست مطرح است (۱۷)، که در این میان نانو ذرات اکسید منیزیم (MgO) به عنوان یک کاتالیست اکسید فلزی ویژگی‌های مطلوبی نظیر واکنش‌پذیری و سطح تماس بالا، انحلال کم در آب و سمیت اندک دارد (۱۸). در دسترس بودن معادن بزرگ مگنتیک در ایران، هزینه پایین، وجود سایت‌های فعال، سطح بالای واکنش



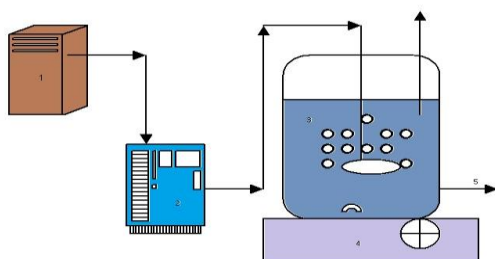
استفاده از طرح آزمایش و روش‌های آماری برای تعیین شرایط بهینه در فرآیندهای مختلف در حال توسعه است. از روش‌های آماری مورد استفاده در رشته‌های مهندسی می‌توان به مدل شبکه عصبی، تاگوچی، رویه پاسخ، طرح‌های عاملی کامل اشاره نمود. یکی از روش‌های طرح آزمایش، طرح‌های عاملی کسری می‌باشد. روش کسری (Fractional Factorial Experiments) روشی ساده و موثر برای بهینه کردن فرآیندهای مختلف است. در طراحی آزمایش‌ها به صورت سنتی نیاز به آزمایش‌های بسیاری برای ارزیابی عوامل اصلی و تعامل بین متغیرها در یک سیستم وجود دارد، روش کسری مهم‌ترین متغیرها را با تفسیر داده‌ها به صورت غربال شده فراهم می‌کند. علاوه بر این روش آماری کسری این امکان را فراهم می‌آورد تا تعداد زیادی از متغیرها با آزمایش کم‌تر مورد بررسی قرار گیرد. مزیت دیگر این روش آن است که احتیاج به محاسبات پیچیده برای تجزیه و تحلیل داده‌ها نمی‌باشد، راندمان هم ناشی از استفاده از متغیرهای مستقل است که به‌طور کامل از یکدیگر مجزا می‌باشند (۲۴). با توجه به بررسی‌های انجام شده و همچنین استانداردهای موجود در آب‌های پذیرنده انتخاب روش مناسبی که بتواند کارایی بالایی جهت حذف رنگ داشته باشد و از طرفی نسبت به سایر روش‌ها مشکلات کمتری داشته باشد، ضروری به نظر می‌رسد، لذا این مطالعه با هدف بررسی و تعیین کارایی فرآیند ازن‌ی ساده، ازن‌ی کاتالیزوری با اکسید منیزیم و ازن‌ی زنی کاتالیزوری در حضور پرسولفات در حذف رنگ از فاضلاب واقعی نساجی و با طرح آزمایش به روش طرح‌های عاملی کسری انجام شده است.

پذیری، قابلیت انحلال کم در آب و غیر سمی بودن از خصوصیات نانو ذره مذکور به‌عنوان کاتالیست است (۱۹). در سال‌های اخیر استفاده از آنیون پرسولفات ( $S_2O_8^{2-}$ ) به‌عنوان یک ماده‌ی اکسیدکننده، با پتانسیل اکسیداسیون و احیای  $2/01 V$  در فرآیند AOP رو به افزایش است (۲۰،۷). ارزان بودن، اکسیداسیون غیر انتخابی ترکیبات آلی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف از جمله مزایای پرسولفات در برابر سایر اکسیدکننده‌ها نظیر پراکسید هیدروژن است (۲۱). پرسولفات توانایی اندکی در تجزیه مواد آلی در دمای اتاق دارد لذا برای تسریع در فرآیند اکسیداسیون احتیاج به عملیات فعال‌سازی می‌باشد. چنانچه از گرما، نور یا یون‌های فلزی خاصی به‌عنوان کاتالیزور و یا به‌همراه اکسیدکننده‌های نظیر پراکسید هیدروژن و ازن استفاده شود، محصول نهایی فعال‌سازی تولید رادیکال سولفات با پتانسیل اکسیداسیون  $2/7$  ولت است. حمیدی و همکاران در سال ۲۰۱۳ کارایی فرایند ازن/پرسولفات را در تثبیت شیرابه محل دفن مورد مطالعه قرار دادند. پارامترهای زمان واکنش، دوز ازن و غلظت پرسولفات و pH مورد بررسی قرار گرفت و در حالت بهینه آزمایش، راندمان حذف COD و رنگ به ترتیب ۷۶ و ۹۶ درصد حاصل شد (۲۲). ترکیب ازن و پرسولفات در محلول موجب افزایش سرعت تولید رادیکال OH (واکنش ۱ تا ۶) می‌شود که در نهایت منجر به تولید رادیکال سولفات که از فعال‌سازی پرسولفات توسط ازن حاصل شده است، می‌شود. رادیکال سولفات تولیدشده یکی از تاثیرگذارترین عوامل اکسیدکننده است که توانایی رقابت با مولکول از و رادیکال هیدروکسیل در اکسیداسیون مواد آلی دارد. در طی واکنش شماره ۶ رادیکال سولفات نه تنها توانایی حمله به ترکیبات آلی به صورت مستقیم و تجزیه آن‌ها را دارد بلکه قادر است به صورت غیرمستقیم با آب و یون‌های هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال هیدروکسیل تولید نماید که خود عامل مهمی در تجزیه مواد آلی به شمار می‌رود (۲۳).

## مواد و روش ها

این مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی در سال ۱۳۹۴ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در مقیاس آزمایشگاهی در یک راکتور ازن زنی نیمه پیوسته انجام شد. فاضلاب مورد بررسی از ورودی تصفیه خانه کارخانه نساجی نخ رنگ واقع در استان همدان در ظروف تیره به آزمایشگاه منتقل و نمونه‌ها در دمای آزمایشگاه ۲۰ درجه سانتی گراد مورد آزمایش قرار گرفتند. در این مطالعه به منظور بررسی تاثیر ازن زنی کاتالیزوری در حضور پرسولفات در تصفیه فاضلاب رنگی برای تولید ازن از یک دستگاه اکسیژن ساز مدل 7-F-Life (شرکت شکوفان توسعه نماینده محصولات آردا فرانسه) با ظرفیت تولید حداکثر ۵ لیتر اکسیژن در دقیقه استفاده شد. این دستگاه مجهز به فلوومتر برای تنظیم جریان اکسیژن ورودی از ۱ تا ۵ لیتر در دقیقه بود. دستگاه تولید ازن مدل ۷-۹-۱۱۰۷۵ ساخت شرکت ARDA کشور فرانسه با ظرفیت تولید ازن با ظرفیت ۵ گرم در ساعت استفاده شد. به منظور پخش بهتر ازن در محلول از یک دیفیوزر در انتهای لوله ورودی ازن استفاده شد (تصویر شماره ۱). مواد مصرفی در این مطالعه شامل پرسولفات، سولفات نقره، سولفات جیوه، دی کرومات پتاسیم، فروسولفات آمونیوم با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت Sigma-Aldrich تهیه گردید و هم چنین نانو اکسید منیزیم و اسید سولفوریک ۹۸ درصد از شرکت (Merck) خریداری شد. برای اندازه گیری رنگ فاضلاب از روش ADMI که روشی است که به کمک آن میزان رنگ بر اساس واحد ADMI در هر نمونه تعیین می گردد، از دستگاه اسپکتوفتومتر DR5000 UV-Vis که تمام معادلات و ضرایب آن روی دستگاه از قبل توسط شرکت هک نصب شده است، استفاده گردید (۲۵). روش (ADMI) American Dye Manufacturers Institute روشی است که توسط انستیتو تولید کنندگان رنگ آمریکا پایه گذاری شد. در این روش، می توان رنگ نمونه‌ها را مستقل از ته

رنگ آن‌ها اندازه گیری کرد. شاخص COD هم برای تشخیص معدنی سازی (ثبیت یا تجزیه کامل مواد آلی و رنگی فاضلاب) اندازه گیری شد. برای تعیین این شاخص از کتاب استاندارد متد روش ۵۲۲۰ استفاده گردید (۲۶).



تصویر شماره ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق (۱) دستگاه اکسیژن ساز، ۲ دستگاه ازن ساز، ۳ گازشوی، ۴ میکسر، ۵ شیر نمونه بردار

### تعیین ظرفیت دستگاه ازن ژنراتور

برای سنجش ازن، روش های مختلفی از قبیل: روش یدومتری، روش ایندیگو، روش الکتروود غشایی ازن و روش جذب UV موجود می باشد که با توجه به شرایط مختلف و حالت های ازن (محلول یا گازی) متفاوت است. برای تعیین ظرفیت ازن زنی دستگاه ازن ژنراتور و همچنین مقدار ازن وارد شده به سیستم تصفیه، گاز ازن تولید شده توسط ازن ژنراتور با استفاده از روش ۲۳۵۰ (یدید پتاسیم) کتاب استاندارد متد اندازه گیری گردید. سپس با دبی های مختلف جریان گاز اکسیژن ورودی نسبت به سنجش ازن خروجی و رسم گراف ظرفیت دستگاه در دبی های مختلف جریان اقدام شد. در این روش، برای تعیین ظرفیت دستگاه ازن ژنراتور جریان هوا بر اساس بهترین شرایط تولید ازن تنظیم گردید؛ سپس گاز خروجی دستگاه از دو گاز شوی سری محتوی ۲۵۰ میلی لیتر محلول یدید پتاسیم دو درصد به مدت ۱۰ دقیقه عبور داده شد. پس از سپری شدن زمان فوق، مقدار ۲۰۰ میلی لیتر از محلول یدید پتاسیم در داخل ارلن ریخته و به آن ۱۰ میلی لیتر اسید سولفوریک ۲ نرمال اضافه شد. سپس محلول با استفاده از تیوسولفات سدیم ۰/۰۵ نرمال تا بیرنگ شدن رنگ ید تیترا گردید. با اضافه

کردن ۱ تا ۲ قطره چسب نشاسته رنگ محلول آبی می گردد و در این زمان تا بیرنگ شدن محلول تیتراسیون ادامه می یابد. در انتها، مقدار حجم تیترانت مصرفی یادداشت و میزان ازن تولیدی از رابطه زیر تعیین شد (۲۷).

$$\text{رابطه ۱} \quad \frac{(A-B) \times N \times 24}{T} = \text{مقدار ازن (mg/min)}$$

طراحی آزمایش و تحلیل آماری

طرح فاکتوریل کسری عاملی سه سطحی

طراحی آزمایش بر اساس روش طرح عاملی کسری: در این تحقیق به منظور انجام آزمایش و تعیین شرایط بهینه در فرآیند تلفیقی ازن نانو اکسید منیزیم / پرسولفات در حذف رنگ از فاضلاب واقعی رنگی تاثیر ۴ پارامتر دوز کاتالیزور، زمان تماس، غلظت پرسولفات، دبی ازن زنی در سه سطح، از طرح عاملی کسری سه سطحی با کسری یک سوم  $Fractional Factorial Experiments at Three level (3^{k-p})$  استفاده شد (۲۸). ۳ سطح با طراحی فاکتوریل کامل برای ۴ عامل نیاز به ۸۱ آزمایش دارد که با حداقل دوبرار تکرار ۱۶۲ آزمایش نیاز خواهد بود. با استفاده از طرح فاکتوریل کسری  $3^{4-1}$  با وضوح VI که بالاترین وضوح کاربردی ممکن است، در مجموع تعداد آزمایشات به ۲۷ آزمایش کاهش یافت و با دو بار تکرار (مجموعاً ۵۴) آزمایش انجام گرفت. همان طور که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است، چهارعامل برای مطالعه حاضر انتخاب شد که A، B، C، D که در سه سطح با کدهای +۱، ۰، -۱ به ترتیب برای مقادیر بالا، متوسط و پایین می باشد.

جدول شماره ۱: متغیرها و سطوح مختلف طراحی آزمایش برای هر عامل

| شماره | پارامتر       | علامت | واحد             | سطح<br>پایین (-۱)    متوسط (۰)    بالا (+۱) |
|-------|---------------|-------|------------------|---------------------------------------------|
| ۱     | دوز کاتالیزور | A     | گرم در لیتر      | ۰/۵    ۰/۲۵    ۰/۱۲۵                        |
| ۲     | دوز پرسولفات  | B     | میلی مول بر لیتر | ۱/۵    ۱    ۰/۵                             |
| ۳     | زمان تماس     | C     | دقیقه            | ۱۵    ۱۰    ۵                               |
| ۴     | دبی ازن زنی   | D     | لیتر بر دقیقه    | ۳    ۲    ۱                                 |

محاسبه پاسخ های پیش بینی شده به منظور تحلیل داده ها و میانگین نتایج عوامل مختلف با استفاده از

نرم افزارهای آماری Minitab 17 و Statistica 10 آنالیز شده است. برای تعیین عوامل و میزان سطح موثر بر پاسخ های این مدل از روش آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده گردید و مقدار ( $p < 0/05$ ) به عنوان سطح معنی داری تعیین شد. هم چنین به منظور تعیین اثر متغیرهای مستقل زمان تماس، دوز کاتالیزور، غلظت پرسولفات و دبی ازن زنی، بر متغیر وابسته، به منظور محاسبه کارایی فرایند از آنالیز رگرسیون چند گانه که از رابطه ۱ به دست آمد استفاده گردید (۲۹).

$$\text{رابطه ۲} \quad y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum \sum_{j < i} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

که در آن  $\beta_0$ ،  $\beta_i$  و  $\beta_{ij}$  به ترتیب ضرایب رگرسیون برای عرض از مبدا، خطی و اثرات متقاطع می باشند،  $y$  متغیر وابسته یا پاسخ است،  $x_i$  و  $x_j$  متغیرهای مستقل در واحدهای کدگذاری شده می باشند و  $\varepsilon$  ضریب خطا است. بر آورد ضرایب رگرسیون باعث می شود مدل با مجموعه ای از داده های متغیر پاسخ جمع آوری شده انطباق بهتری داشته باشد، ضرایب مدل با استفاده از روش حداقل مربعات بر آورد شد. پس از به دست آوردن ضرایب رگرسیونی، پاسخ تخمین زده را می توان به سادگی با استفاده از رابطه ۲ محاسبه کرد (۲۹). برای بهینه سازی متغیرهای چهار گانه تحقیق حاضر، تعداد ۲۷ آزمایش در نظر گرفته شد. که جدول شماره ۲ ترکیب ریز آزمایش های طراحی شده با طرح عاملی فاکتوریل کسری و نتایج هر آزمایش ارائه شده است. تمام آزمایش ها (۲۷ دوره) تحت شرایط همگن در مجموعه ای از اندازه گیری ها انجام شدند برای هر آزمایش درصد حذف رنگ فاضلاب رنگی بر اساس ADMI اولیه و باقیمانده محاسبه شده و ارائه شده است.

## یافته ها

### کیفیت اولیه فاضلاب

جدول شماره ۳ نتایج حاصل از تعیین کیفیت فاضلاب خام صنعت نساجی ارائه شده است. همان طور

که ملاحظه می شود این فاضلاب دارای نسبت  $BOD_5/COD=0.2$  می باشد که نشان دهنده قابل تصفیه بودن این فاضلاب با فرآیندهای بیولوژیکی می باشد.

جدول شماره ۲: طراحی آزمایشات و نتایج آن

| شماره آزمایش | دوز کاتالیزور (g) | دوز پرسولفات (mmol/l) | متغیرها |                     | راندمان حذف         | راندمان حذف       |
|--------------|-------------------|-----------------------|---------|---------------------|---------------------|-------------------|
|              |                   |                       | درصد    | دبی ازن زنی (l/min) | پیش بینی شده (درصد) | مشاهده شده (درصد) |
| ۱            | ۰/۱۲۵             | ۰/۵                   | ۶۰      | ۱                   | ۵۸                  | ۶۰                |
| ۲            | ۰/۱۲۵             | ۰/۵                   | ۶۹      | ۲                   | ۶۷                  | ۶۹                |
| ۳            | ۰/۱۲۵             | ۰/۵                   | ۵۸      | ۳                   | ۵۶                  | ۵۸                |
| ۴            | ۰/۱۲۵             | ۱                     | ۷۶      | ۲                   | ۷۸                  | ۷۶                |
| ۵            | ۰/۱۲۵             | ۱                     | ۷۰      | ۳                   | ۶۹                  | ۷۰                |
| ۶            | ۰/۱۲۵             | ۱                     | ۶۳      | ۱                   | ۶۱                  | ۶۳                |
| ۷            | ۰/۱۲۵             | ۱/۵                   | ۷۶      | ۳                   | ۷۵                  | ۷۶                |
| ۸            | ۰/۱۲۵             | ۱/۵                   | ۶۹      | ۱                   | ۶۵                  | ۶۹                |
| ۹            | ۰/۱۲۵             | ۱/۵                   | ۵۱      | ۲                   | ۵۰                  | ۵۱                |
| ۱۰           | ۰/۲۵              | ۰/۵                   | ۵۷      | ۱                   | ۵۶                  | ۵۷                |
| ۱۱           | ۰/۲۵              | ۰/۵                   | ۵۱      | ۳                   | ۵۰                  | ۵۱                |
| ۱۲           | ۰/۲۵              | ۰/۵                   | ۶۳      | ۱                   | ۶۱                  | ۶۳                |
| ۱۳           | ۰/۲۵              | ۰/۵                   | ۵۶      | ۳                   | ۵۵                  | ۵۶                |
| ۱۴           | ۰/۲۵              | ۰/۵                   | ۵۵      | ۱                   | ۵۳                  | ۵۵                |
| ۱۵           | ۰/۲۵              | ۱                     | ۱       | ۲                   | ۷۰                  | ۷۲                |
| ۱۶           | ۰/۵               | ۱/۵                   | ۶۴      | ۱                   | ۶۳                  | ۶۴                |
| ۱۷           | ۰/۲۵              | ۱/۵                   | ۵۶      | ۲                   | ۵۵                  | ۵۶                |
| ۱۸           | ۰/۲۵              | ۱/۵                   | ۷۴      | ۳                   | ۷۳                  | ۷۴                |
| ۱۹           | ۰/۵               | ۰/۵                   | ۶۴      | ۳                   | ۶۴                  | ۶۴                |
| ۲۰           | ۰/۵               | ۰/۵                   | ۷۸      | ۱                   | ۷۷                  | ۷۸                |
| ۲۱           | ۰/۵               | ۰/۵                   | ۸۴      | ۲                   | ۸۳                  | ۸۴                |
| ۲۲           | ۰/۵               | ۱                     | ۸۲      | ۱                   | ۸۰                  | ۸۲                |
| ۲۳           | ۰/۵               | ۱                     | ۱۰      | ۲                   | ۷۳                  | ۷۳                |
| ۲۴           | ۰/۵               | ۱                     | ۱۵      | ۳                   | ۸۲                  | ۸۲                |
| ۲۵           | ۰/۵               | ۱/۵                   | ۵       | ۲                   | ۸۱                  | ۸۸                |
| ۲۶           | ۰/۵               | ۱/۵                   | ۱۰      | ۳                   | ۸۸                  | ۸۹                |
| ۲۷           | ۰/۵               | ۱/۵                   | ۱۵      | ۱                   | ۸۶                  | ۸۶                |

جدول شماره ۳: مشخصات اصلی نمونه فاضلاب کارخانه نساجی نخ رنگ

| متغیر | میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (mg/l) | میزان اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (mg/l) | رنگ (ADMI) | pH   | $BOD_5/COD$ |
|-------|---------------------------------------|------------------------------------------|------------|------|-------------|
| مقدار | ۱۴۰۰                                  | ۲۵۰                                      | ۱۴۵۰       | ۸/۸۲ | ۰/۲         |

### کفایت مدل و صحت مدل

ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده توسط مدل در نمودار شماره ۱ آورده شده است که نشان دهنده قابل قبول بودن مدل می باشد.

تحلیل نمودار باقیمانده ها برای مناسبیت مدل: در تحلیل آزمایش ها و استفاده از مدل های خطی تمام کارها با داشتن فرض هایی انجام می شود، این فرض ها عبارتند از:

۱. باقیمانده ها دارای توزیع نرمال با میانگین صفر و واریانس ثابت باشند (۳۰).
۲. باقیمانده ها مستقل باشند.

در صورت درستی این فرض ها است که مدل انتخاب شده معتبر است در غیر این صورت باید مدل دیگری انتخاب شود. بررسی درستی این فرض ها توسط نمودارها زیر انجام می گیرد.

۱. (نمودار الف): این نمودار که پراکنش باقیمانده ها نسبت به مقادیر برازش داده شده است برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقیمانده ها است، در صورتی در این نمودار روند خاصی دیده نشود فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می شود. در این نمودار روند خاصی که بیان کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد، دیده نمی شود. بنابراین فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می شود.

۲. (نمودارهای ب و د): این نمودارها برای بررسی نرمال بودن باقیمانده ها هستند. در نمودار ب خط وسط نیمساز ربع اول مقادیر مورد انتظار توزیع نرمال است و نقاط قرمز باقیمانده ها که اگر این نقاط قرمز به خط نزدیک باشند، بیان کننده نرمال بودن باقیمانده ها است. در این نمودار انحرافی در نرمال بودن باقی مانده ها دیده نمی شود. نمودار (د) که هیستوگرام باقیمانده ها است نیز همین را بیان می کند (۳۰).

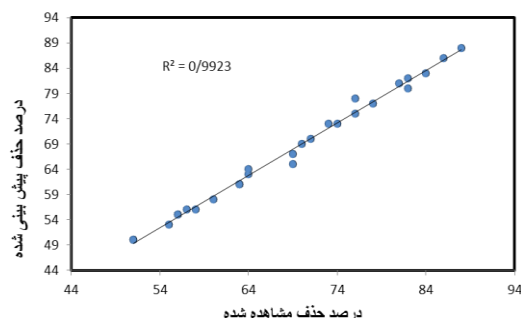
۳. (نمودار ج): این نمودار که پراکنش باقیمانده ها نسبت به ترتیب زمان جمع آوری داده ها، برای بررسی استقلال بین باقیمانده ها است. در صورت مشاهده نشدن هرگونه روندی مانند سینوسی بودن در این نمودار فرض مورد نظر نیز پذیرفته می شود. در نمودار روند خاصی که بتوان با آن فرض استقلال باقیمانده ها را رد کرد، دیده نمی شود. بنابراین با توجه به تحلیل نمودارهای فوق و مردود قبول واقع شدن فرض های مورد نظر مدل انتخاب شده برای تحلیل داده ها مناسب است (۳۰).

برهمکنش متغیرها از پلات‌های سه بعدی استفاده شد (۳۱). تحلیل واریانس یک روش آماری استاندارد است که در محاسبه درجه اطمینان و تعیین درصد مشارکت هر یک از متغیرها بر روی خروجی فرآیند صحت مدل کاربرد دارد. معمولاً برای ارزیابی مدل و امتحان معنی‌داری آن از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد. جدول شماره ۴ تحلیل واریانس مربوط به حذف رنگ بر اساس واحد ADMI با استفاده از فرآیند تلفیقی ازن/پرسولفات/نانو اکسید منیزیم نشان داده شده است. آماره  $p$  به منظور تعیین معنی‌دار بودن تاثیر هر یک از پارامترها بر روی خروجی استفاده می‌شود. با توجه به سطح اطمینان ۹۵ درصد که تحلیل بر اساس آن انجام شد اگر مقدار  $p$ value برای هر یک از پارامترها کم‌تر از ۰/۰۵ باشد نشان‌دهنده معنی‌دار بودن تاثیر پارامترهای خروجی است.

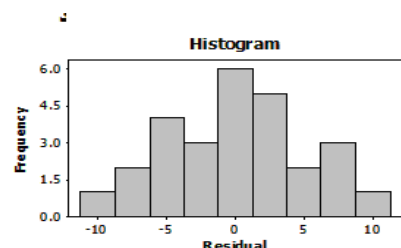
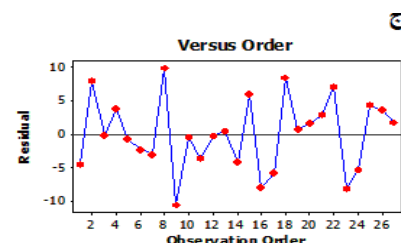
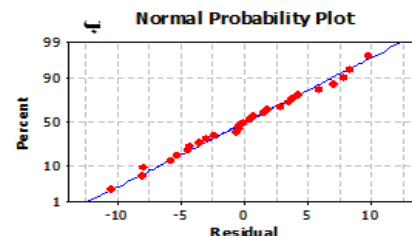
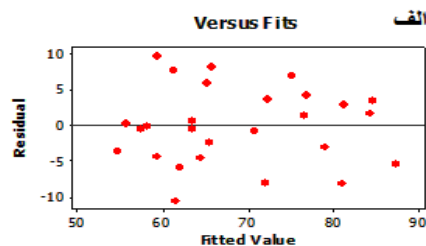
جدول شماره ۴: آنالیز واریانس و نتایج آن برای مدل در حذف رنگ (صحت مدل)

| منبع تغییرات      | مجموع مربعات | درجه آزادی | میانگین مربعات | F-Value | p-value Prob>F | نتیجه         |
|-------------------|--------------|------------|----------------|---------|----------------|---------------|
| مدل               | ۲۲۶۱/۸۲      | ۱۴         | ۳۲۲/۱۲         | ۹/۹۹    | ۰/۰۰۰۶         | معنی‌دار      |
| دوز کاتالیزور (A) | ۱۷۷۶/۳۳      | ۱          | ۱۷۷۶/۳۳        | ۸۱/۸۵   | ۰/۰۰۲۹         | معنی‌دار      |
| زمان تماس (C)     | ۶۶۰/۰۸       | ۱          | ۶۶۰/۰۸         | ۳۰/۴۲   | ۰/۰۰۰۶         | معنی‌دار      |
| A*°C              | ۴            | ۱          | ۴              | ۰/۱۸    | ۰/۰۲۵          | معنی‌دار      |
| باقیمانده         | ۲۶۰/۴۲       | ۱۲         | ۲۱/۷۰          |         |                |               |
| نقص برازش         | ۲۵۹/۷۵       | ۱۰         | ۲۵/۹۸          | ۷۷/۹۳   | ۰/۳۵۲۷         | معنی‌دار نیست |
| خطای خالص         | ۰/۶۷         | ۲          | ۰/۳۳           |         |                |               |
| کل                | ۳۲۹۵/۱۹      | ۲۶         |                |         |                |               |

$$\text{Adeq Precision} = 11 \quad R^2 = 0/99 \quad R\text{-Sq}(\text{adj}) = 0/96$$



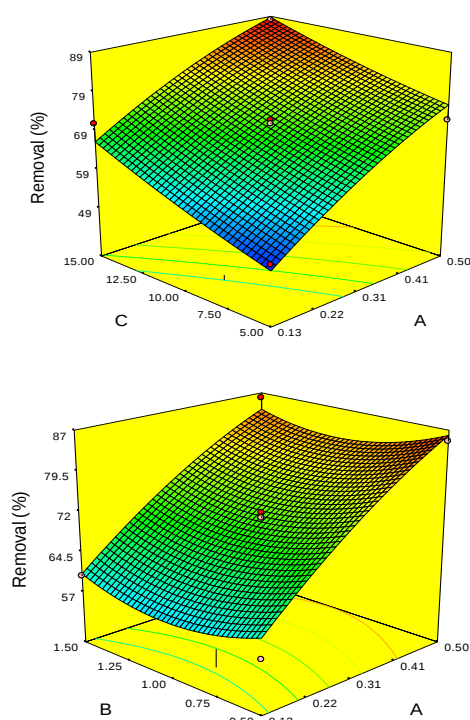
نمودار شماره ۲: نمودار پیش‌بینی شده در مقابل مشاهدات در حذف رنگ از فاضلاب نساجی



نمودار شماره ۱: نمودار باقی مانده در سیستم حذف رنگ بر اساس شاخص ADMI (کفایت مدل)  
(الف: تغییرات باقیمانده، ب: نرمال بودن داده‌ها، ج: فرض مستقل بودن داده‌ها نسبت به زمان، د: هیستوگرام گوسی داده‌ها)

جهت تعیین کیفیت مدل پیشنهاد شده از ضریب تبیین ( $R^2$ ) و  $R^2$  تنظیم شده استفاده شد که مقدار عددی  $R^2$  بین ۰-۱ تغییر می‌کند، هرچه مقدار  $R^2$  به یک نزدیک‌تر باشد مدل انتخابی اعتبار بیش‌تری دارد، وقتی  $R^2$  بیش‌تر از ۰/۹ باشد با اطمینان می‌توان مدل پیشنهاد شده را برای بهینه‌سازی پاسخ به کار برد. در این مورد با توجه به نمودار شماره ۲،  $R^2$  برای فرآیند ۰/۹۹ است که نشان می‌دهد مدل دارای دقت قابل قبولی است. از آنالیز واریانس (ANOVA) به‌عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد و جهت درک بهتر اثرات منفرد و

دوز کاتالیزور و غلظت پرسولفات نیز راندمان حذف روند افزایشی داشته است.



نمودار شماره ۳: نمای سه بعدی راندمان حذف رنگ (ADMI) در دوزهای مختلف کاتالیزور (الف: تاثیر دوز کاتالیزور و زمان، نمودار ب: تاثیر دوز کاتالیزور و غلظت پرسولفات)

نتایج بهینه سازی پاسخ (Response optimizer) با نرم افزار نشان داد، با انجام در شرایط بهینه پیشنهادی دوز کاتالیزور ۰/۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۵ دقیقه، غلظت ۳ میلی مول پرسولفات با دبی ازن زنی ۲ لیتر در دقیقه راندمان حذف حداکثر ۹۸ درصد و حداقل ۹۵ درصد قابل دسترسی است. برای تأیید شرایط پیشنهادی آزمایش تجربی با دوز کاتالیزور ۰/۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۵ دقیقه، غلظت ۱/۵ میلی مول پرسولفات با دبی ازن زنی ۲ لیتر در دقیقه با دوبرار تکرار انجام شد و نتایج نشان داد راندمان حذف رنگ در فرآیند تلفیقی حداکثر ۹۶ درصد می باشد که در رنج پیش بینی شده می باشد. بررسی تاثیر فرآیند ازن زنی ساده، فرآیند تلفیقی پرسولفات/اکسید منیزیم، فرآیند تلفیقی ازن/اکسید منیزیم، ازن به تنهایی و پرسولفات به تنهایی در حذف COD در شرایط بهینه

باتوجه به پارامترهای آماری در جدول شماره ۴ ( $R^2 = 0.99$  و  $p < 0.05$ )، نتایج حاکی از تناسب مدل در برازش داده هاست. Adeq Precision بزرگ تر از ۴ و آزمون فقدان برازش مدل (Lack of Fit) بزرگ تر از ۰/۰۵ نیز این نتایج را تأیید می کند.  $R-Sq(adj) = 0.96$  نیز بیانگر برازش مناسبی از مدل است (۳۱). با توجه به این که همه پارامترها در مدل اثرات مهم ندارند و با حذف این پارامترها بر اساس معنی دار بودن یا معنی دار نبودن، مدل ساده تر می شود. با توجه به پارامترهای باقی مانده در سیستم در نهایت مدلی برای پیش بینی راندمان حذف رنگ ارائه شد. این مدل شامل اثرات یگانه، اثرات متقابل فاکتورها است، رابطه ۲ مدل پیشنهادی را نشان می دهد:

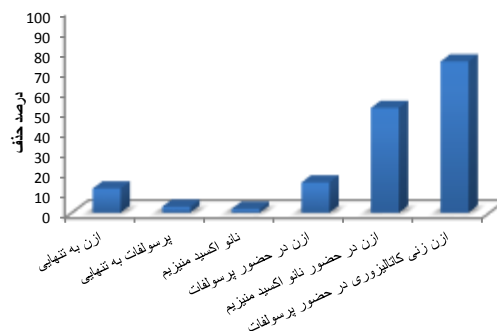
رابطه:

$$E \% = +74.43750 - 3.66667 A - C - 9.25000 AB - 8.75000 AC - 14.34491 B^2$$

که در این رابطه: A برابر با دوز جاذب (g/l)، B غلظت پرسولفات (mmol/l) و C زمان تماس (min) می باشد و E کارایی حذف رنگ پیش بینی شده بر حسب درصد می باشد.

اثر متقابل بین دو پارامتر یعنی متوسط پاسخ به ازای تغییر یک فاکتور وقتی که مقدار فاکتور دوم ثابت نگه داشته می شود. اگر اثر متقابل معنی دار باشد، باید هر دو عامل برای بهینه کردن فرآیند در نظر گرفت. با توجه به نمودار شماره ۳ که برهمکنش بین فاکتورهای مورد بررسی را نشان می دهد می توان فهمید که در راندمان حذف رنگ بر اساس واحد ADMی پارامتر دوز کاتالیزور و زمان تماس و دوز کاتالیزور و غلظت پرسولفات اثر متقابل با همدیگر دارند. در نمودار شماره ۳ پلات های ۳ بعدی تاثیر دوز کاتالیزور، غلظت پرسولفات و زمان تماس در فرآیند تلفیقی ازن/نانو ذرات منیزیم/پرسولفات در حذف رنگ فاضلاب نساجی نشان داده شده است. همان طور نتایج نشان می دهد با افزایش دوز و زمان تماس (نمودار شماره ۳ الف) راندمان حذف افزایش یافته است. هم چنین (نمودار شماره ۳ ب) با افزایش همزمان

نتایج تاثیر فرآیندهای ازن زنی ساده، پرسولفات به تنهایی، نانواکسید منیزیم به تنهایی، ازن زنی به همراه اکسید منیزیم، ازنی با پرسولفات در مقایسه با فرآیند انتخابی (ازن/پرسولفات/نانو اکسید منیزیم) در حذف COD در شرایط بهینه انتخابی (دوز کاتالیزور ۰/۵ گرم، زمان تماس ۱۵ دقیقه، غلظت پرسولفات ۱/۵ مول و دبی ازن زنی ۲ لیتر بر دقیقه) در نمودار شماره ۴ ارائه شده است. همان طور که مشخص است در کاربرد مجزا بیشترین کارایی مربوط به ازن با ۱۲ درصد کارایی حذف است و فرآیند تلفیقی عملکرد بهتری در حذف COD فاضلاب رنگی دارد.



نمودار شماره ۴: کارایی حذف پارامترهای موثر در فرآیند به صورت مجزاء و ترکیبی در شرایط بهینه در حذف COD

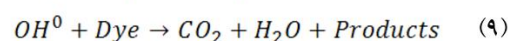
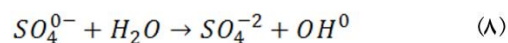
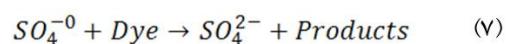
## بحث

ازن یک گاز با پتانسیل اکسیداسیون - احیاء ۲/۰۷ می باشد که در مقایسه با کلر و UV پتانسیل اکسیداسیون - احیاء بالاتری دارد. اما در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون - احیاء (ORP=۲/۸) کمتری دارد، ازن واکنش سریع با ترکیبات آلی دارد. استفاده همزمان از کاتالیزورهای مختلف از جمله اکسید منیزیم با ازن مولکولی تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل را تسريع می کند. استفاد از آنیون پرسولفات  $S_2O_8^{2-}$  نیز به عنوان یک ماده اکسید کننده با پتانسیل اکسیداسیون و احیاء ۲/۰۱ V در فرآیند AOP رو به افزایش است. پایداری بالای رادیکال تولید

شده از آنیون پرسولفات در مقایسه با رادیکال های آزاد هیدروکسیل مزیت اصلی کاربرد این اکسید کننده است. پرسولفات به تنهایی توانایی اندکی در تجزیه مواد آلی در دمای اتاق دارد. برای تسريع در فرآیند اکسیداسیون احتیاج به عملیات فعال سازی از جمله یون های فلزی خاصی به عنوان کاتالیزور و یا اکسید کننده های نظیر ازن دارد که محصول نهایی فعال سازی تولید رادیکال سولفات با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۷ ولت است. نتایج مطالعه حمیدی و همکاران و Yang و همکاران نشان داد ازن و پرسولفات به تنهایی به ترتیب ۱۰ و ۵ درصد ظرفیت معدنی سازی را دارند (۲۳،۲۲). این در حالی است (نمودار شماره ۳ الف و ب) فرایند تلفیقی ازن/پرسولفات/نانواکسید منیزیم راندمان حذف بالاتر از ۸۵ درصد را نشان می دهد. نتایج آنالیز واریانس نشان داد که دوز کاتالیزور و زمان تماس اثرات اصلی در فرآیند تلفیقی بوده و دوز کاتالیزور با پرسولفات و زمان واکنش اثر متقابل دارند. یعنی با افزایش زمان تماس، دوز کاتالیزور و غلظت پرسولفات راندمان حذف رنگ افزایش پیدا می کند. همان طوری که نتایج در نمودار شماره ۳ (الف) نشان داد، میزان حذف رنگ بر اساس شاخص ADMI با دوز کاتالیزور و زمان تماس رابطه مستقیم دارد و با افزایش دوز از ۰/۱۲۵ گرم تا ۰/۵ و زمان تماس از ۵ به ۱۵ دقیقه در حضور پرسولفات راندمان حذف رنگ افزایش می یابد. با افزایش زمان واکنش این فرصت به ماده اکسید کننده ازن و رادیکال هیدروکسیل تولید شده از تجزیه مولکول ازن داده می شود که مدت زمان بیش تری در تماس با آلاینده باشد (۳۲). کارتیکیان و همکاران در مطالعه خود اثر زمان تماس را بر روی حذف رنگ از فاضلاب نساجی مورد مطالعه قرار دادند و به نتیجه مشابهی مبنی بر افزایش راندمان حذف رنگ از فاضلاب نساجی با افزایش زمان تماس دست یافتند (۳۳). با افزایش دوز کاتالیست، افزایش مساحت سطحی و جایگاه های فعال جهت جذب و تخریب بیش تر ازن فراهم می گردد (۳۴،۳۵). از

طرفی در این واکنش ها نانو ذرات اکسید منیزیم به عنوان آغازگر برای تولید رادیکال عمل کرده و جذب ازن بر روی سطح آن باعث تخریب ازن و تولید رادیکال های فعال می شود، افزایش تجزیه ازن در سطح کاتالیست باعث افزایش غلظت رادیکال در سطح و حجم مایع می شود (۳۶).

مطالعه HU و همکاران در سال ۲۰۱۵ در بررسی تصفیه فاضلاب نساجی شبیه سازی شده توسط فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با کربن پوشش داده با مس نشان داد، فرآیند ازن زنی کاتالیزوری عملکرد بهتری از فرآیند ازن زنی ساده در حذف رنگ در نتیجه تولید و افزایش غلظت رادیکال دارد. نکته منفی استفاده از کربن فعال شوک ناشی از فرآیند جذب در فرآیند ازنی کاتالیزوری با کربن فعال می باشد. با توجه با مساحت زیاد و سطح بالای کربن فعال، بخش عمده ای از آلاینده در کربن جذب شده و احیا کربن و تجزیه آلاینده جذب شده در سطح کربن زمان بر بوده و باعث افزایش زمان واکنش در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری می شود. همانطوریکه نتایج نشان داد تاثیر فرآیند جذب در فرآیند انتخابی ناچیز بوده و از این نظر این یک مزیت برای فرآیند انتخابی می باشد (۳۷). ترکیب ازن و پرسولفات در محلول نیز موجب افزایش رادیکال OH (منجر به تولید رادیکال سولفات که از فعال سازی پرسولفات توسط ازن شده است) می شود (۲۳). پرسولفات فعال شده در طی واکنش های ۷ تا ۹ با مولکول های رنگ واکنش می دهد و باعث حذف رنگ می گردند.



نمودار شماره ۳ (ب) هم نشان می دهد که راندمان حذف رنگ با افزایش غلظت پرسولفات افزایش می یابد، با افزایش غلظت ماده اکسید کننده تولید رادیکال سولفات افزایش یافته، در نتیجه سرعت انجام

واکنش و میزان تجزیه ماده آلی افزایش پیدا می کند (۳۸). زمانی که غلظت یون پرسولفات افزایش پیدا می کند، رادیکال های سولفات و هیدروکسیل بیش تری قادر به حمله به ترکیبات رنگی هستند، بنابراین بازده حذف افزایش می یابد (۳۹). در مطالعه ای که ژانگ و همکاران روی حذف اسید اورنج ۷ انجام دادند، نشان دادند که با افزایش غلظت پرسولفات از ۲ به ۱۲ میلی مولار راندمان افزایش یافته است (۴۰).

از آنجایی که یکی از استانداردهای تخلیه پساب های صنعتی به آب های پذیرنده بر اساس میزان COD پساب مورد نظر می باشد، لذا بررسی کارایی فرآیند تصفیه مورد استفاده در حذف و کاهش این فاکتور امری ضروری است. هم چنین اندازه گیری شاخص COD در کنار حذف رنگ نشان از معدنی سازی مولکول های رنگ در فرآیند می باشد (۴۱، ۴۲)، همانطوری که نتایج نشان داد (نمودار شماره ۴) ازن زنی به تنهایی ۱۲ درصد راندمان حذف COD را دارد. هم چنین نتایج نمودار شماره ۴ نشان می دهد به ترتیب اکسید منیزیم و پرسولفات به تنهایی ۲ و ۳ درصد راندمان حذف COD را دارند، این در حالی است که فرآیندهای تلفیقی ازن/پرسولفات، ازن در حضور نانو اکسید منیزیم و فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در حضور پرسولفات به ترتیب ۱۵، ۵۲ و ۷۵ درصد راندمان حذف COD دارند. حمیدی و همکاران در مطالعه ای کارایی فرآیند ازن/پرسولفات را در تثبیت شیرابه محل دفن مورد مطالعه قرار دادند، که در حالت بهینه آزمایش، راندمان حذف COD، رنگ به ترتیب ۷۶ و ۹۶ درصد می باشد (۲۲). هم چنین Yang و همکاران نتیجه مشابهی گزارش کردند، اگرچه شرایط آزمایش این مطالعه با مطالعات دیگران متفاوت است ولی روند این مطالعه با مطالعات گزارش شده همخوانی دارد (۲۳). نتایج نشان می دهد، تلفیق ازن و کاتالیست در حضور پرسولفات اثر سینرژتیکی در تجزیه فاضلاب رنگی دارد. با کم کردن راندمان حذف ازن، پرسولفات و نانو ذرات به تنهایی از راندمان فرآیند تلفیقی (ازن/

پرسولفات/نانواکسید منیزیم)، فرآیند تلفیقی ۵۸ درصد اثر سینرژتیکی در حذف COD فاضلاب نساجی دارد. غلامرضا موسوی و همکاران، لی و همکاران، عبدالحمید و همکاران در مطالعه تصفیه نمونه‌های واقعی با فرایند ازن زنی در حضور کاتالیست و پرسولفات نتایج مشابهی در حذف COD و اثر سینرژتیکی گزارش نموده‌اند (۳۵،۲۲). علت این امر را افزایش برخورد مولکول‌های ازن با گروه‌های هیدروکسیل سطح کاتالیست، اکسیداسیون غیرمستقیم توسط رادیکال هیدروکسیل، تولید رادیکال پرسولفات و اکسیداسیون مولکولی مستقیم با ازن گزارش کردند (۴۳). امروزه استفاده از طرح آزمایش و هم‌چنین ارائه روابط منطقی بین متغیرها، به صورت گسترده در بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی استفاده می‌شود. مطالعه حاضر این طراحی با استفاده از روش عاملی کسری انجام شد، که تعداد آزمایشات طبق جدول شماره ۲، ۲۷ آزمایش به دست آمد. با توجه به پارامترهای آماری ذکر شده (جدول شماره ۴) دقت مناسب برابر با ۱۱، R تنظیم شده (۰/۹۶) حذف رنگ در فرآیند تلفیقی را می‌توان با این مدل تعریف کرد.  $R-Sq(adj)$  (۰/۹۶) نیز برازش مناسبی از مدل را نشان داد و موید این است که مدل برازش شده ۹۶ درصد داده‌ها را پوشش می‌دهد. نتایج  $R-Sq(adj)$  نسبت به  $R^2$  دقیق‌تر می‌باشد، چراکه در محاسبه  $R-Sq(adj)$  بجای مجموع مربعات از میانگین مربعات استفاده می‌شود و درجه آزادی که نشان‌دهنده تعداد عوامل است در محاسبات وارد می‌شود. Lack of Fit بزرگ‌تر از ۰/۰۵ نیز حاکی از تناسب مدل در برازش داده‌ها است. مقدار Adeq Precision بیانگر اختلاف مقدار پاسخ پیش‌بینی شده مدل با مقدار خطای پیش‌بینی می‌باشد. اگر این نسبت بزرگ‌تر از ۴ باشد مناسب بودن مدل را نشان می‌دهد. بنابراین نسبت ۱۱ مدل درجه دوم

حذف رنگ از فاضلاب واقعی را اثبات می‌کند (۲۸). سجاد مظلومی و همکاران نیز در تعیین کفایت و صحت مدل برازش شده در مطالعاتشان، پارامترهای آماری اشاره شده را گزارش کرده‌اند (۳۷). نتایج مطالعه حاضر نشان داد مدل درجه دوم در حذف رنگ توسط فرآیند تلفیقی مناسب بوده و طرح فاکتوریل کسری برای ارزیابی اثر تعداد زیادی از متغیرها با کم‌ترین تعداد آزمایش‌ها قابل بررسی می‌باشد. شرایط بهینه در این مطالعه زمان واکنش ۱۵ دقیقه، دوز کاتالیزور ۰/۵ گرم در لیتر، غلظت پرسولفات ۱/۵ میلی مول در لیتر و دبی ازن ۲ لیتر بر دقیقه بدست آمد. در شرایط بهینه کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در حضور پرسولفات در حذف رنگ برابر با ۹۶ درصد و ۷۵ درصد در حذف COD بوده است، پارامترهای شرکت‌کننده در فرآیند دارای هم‌افزایی تجزیه بودند. نتایج حاصل از این مطالعه بیانگر این موضوع است که می‌توان با استفاده از مدل آماری کسری، در تعداد معینی از آزمایشات در مرحله نهایی و بهینه شده، فرآیند تلفیقی در حذف رنگ را بهینه‌سازی نمود. همچنین فرآیند تلفیقی دارای قابلیت بالا در تامین استانداردهای زیست محیطی به دلیل راندمان بالا در کاهش غلظت رنگ و معدنی‌سازی آن به ترکیبات بی‌خطر بدون تولید هیچ گونه زایدات مانند لجن دفعی می‌باشد.

## سپاسگزاری

این پژوهش با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان تحت عنوان پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط به شماره ۹۴۰۳۰۵۱۱۳۱ به انجام رسیده است که نویسندگان این مقاله از همکاری معاونت پژوهشی این دانشگاه به دلیل حمایت از این پژوهش کمال تشکر را دارند.

## References

1. Essadki AH, Bennajah M, Gourich B, Vial Ch, Azzi M, Delmas H. Electrocoagulation/

electroflotation in an external-loop airlift reactor—application to the decolorization of

- textile dye wastewater: a case study. *CHEM ENG PROCESS: Process Intensification* 2008; 47(8): 1211-1223.
2. Alinsafi A, Khemis M, Pons MN, Leclerc JP, Yaacoubi A, Benhammou A, et al. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chem Eng Process: Process intensification* 2005; 44(4): 461-470.
  3. Kolekar YM, Pawar SP, Gawai KR, Lokhande PD, Shouche YS, Kodam KM. Decolorization and degradation of Disperse Blue 79 and Acid Orange 10, by *Bacillus fusiformis* KMK5 isolated from the textile dye contaminated soil. *Bioresour Technol* 2008; 99(18): 8999-9003.
  4. Rajabi AA, Yamini Y, Faraji M, Nourmohammadian F. Modified magnetite nanoparticles with cetyltrimethylammonium bromide as superior adsorbent for rapid removal of the disperse dyes from wastewater of textile companies. *Nano chem Res* 2016; 1(1): 49-56.
  5. Zazouli MA, Cherati Jazdani Y, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 71-78 (Persian).
  6. Bazrafshan E, Zarei AA, Nadi H, Zazouli MA. Adsorptive removal of Methyl Orange and Reactive Red 198 dyes by *Moringa peregrina* ash. *Indian Journal of Chemical Technology* 2014; 21(2): 105-113.
  7. Dianati-Tilaki RA, Zazoli MA, Yazdani J, Alamgholilu M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(2): 196-201 (Persian)
  8. Zazouli MA, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of fluoride from aqueous solution by using of adsorption onto modified *Lemna minor*: Adsorption isotherm and kinetics study. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(109): 195-204 (Persian).
  9. Engineers JMMC. *Water treatment principles and design*: Wiley; 1985.
  10. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour technol* 2001; 77(3): 247-255.
  11. Harrelkas F, Paulo A, Alves M, El Khadir L, Zahraa O, Pons M-N, et al. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere* 2008; 72(11): 1816-1822.
  12. Dadban Shahamat Y, Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carboneus Nanocomposite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 25(133): 138-149 (Persian).
  13. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B-Environ* 2010; 99(1-2): 27-42.
  14. Soares OSG, Faria PC, Órfão JJ, Pereira MFR. Ozonation of textile effluents and dye solutions in the presence of activated carbon under continuous operation. *Separation Science and Technology* 2007; 42(7): 1477-1492.
  15. Asgari G, Almasi H, Fardmal J, Ghanbari F, Darai Z, Akbari S, et al. Optimization of Catalytic Ozonation Process for Removal of Reactive Black 5 dye Using Bone Char Ash Modified by Magnesium Oxide and Applying Taguchi Design. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(122): 252-262 (Persian).
  16. Wu CH, Kuo CY, Chang CL. Homogeneous catalytic ozonation of CI Reactive Red 2 by

- metallic ions in a bubble column reactor. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 154(1): 748-755.
17. Asgari G, Mohammadi AS, Mortazavi SB, Ramavandi B. Investigation on the pyrolysis of cow bone as a catalyst for ozone aqueous decomposition: Kinetic approach. *J Anal Appl Pyrol* 2013; 99: 149-154.
  18. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshur Arian S, Arfaeina H, et al. Degradation Efficiency And Kinetic Study Of Metronidazole By Catalytic Ozonation Process In Presence Of Mgo Nanoparticles. *Urmia Medical Journal* 2013; 24(10): 839-850 (Persian).
  19. Asgari G, Faradmali J, Zolghadr Nasab H, Seidmohammadi A. Catalytic Potential of Nano-Magnesium Oxide on Degradation of Humic Acids From Aquatic Solutions. *Avicenna J Environ Health Eng* 2014; 1(1): e173 (Persian).
  20. Asgari G, Seidmohammadi A, Chavoshani A, Rahmani AR. Microwave/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efficiency in pentachlorophenol removal from aqueous solutions. *J Res Health Sci* 2013; 14(1): 36-39.
  21. Ghanizadeh G, Naseri Ara AN, Esmaili D, Masoumbeigi H. Demonstration of the Enhanced Disinfection of E. coli Water Contamination by Associated Solar Irradiation with Potassium Persulfate. *Iran J Public Health* 2015; 44(10): 1376-1386 (Persian).
  22. Abu Amr SS, Aziz HA, Adlan MN. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. *Waste Manage* 2013; 33(6): 1434-1441.
  23. Yang Y, Guo H, Zhang Y, Deng Q, Zhang J. Degradation of Bisphenol A Using Ozone/Persulfate Process: Kinetics and Mechanism. *Water, Air, & Soil Pollution* 2016; 227(2): 1-12.
  24. Hsu JC, Lin CJ, Liao CH, Chen ST. Evaluation of the multiple-ion competition in the adsorption of As (V) onto reclaimed iron-oxide coated sands by fractional factorial design. *Chemosphere* 2008; 72(7): 1049-1055.
  25. Eslami A, Moradi M, Ghanbari F, Raei Shakteae H. Study on Performance of Electro-Fenton for Color Removal from Real Textile Wastewater Based on ADMI. *Journal of Color Science and Technology* 2013: 173-180 (Persian).
  26. Federation WE, Association APH. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA; 2005.
  27. Zazouli MA, Yousefi M, Dianati RA, Roohafzaee M, Marganpour AM. Disinfection of water contaminated with fecal coliform using ozone: Effect of Some Variables. *Journal of Health Research in Community* 2015; 1(2): 55-62 (Persian).
  28. Montgomery DC. Introduction to statistical quality control .7<sup>th</sup> ed. New Jersey: John Wiley & Sons; 2007.
  29. Myer RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiment. 3<sup>rd</sup> ed. New York: John Wiley and Sons; 2002.
  30. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Medl Sci* 2013; 22(2): 129-138.
  31. Rezaee R, Maleki A, Jafari A, Mazloomi S, Zandsalimi Y, Mahvi AH. Application of response surface methodology for optimization of natural organic matter degradation by

- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. J Environ Health Sci Eng 2014; 12(1): 67 (Persian).
32. Mehralipour J, Asgari G. Optimization of Catalytic Ozonation Process by Using Fe/MgO Nanoparticle in Removal of Phenol from Aqueous Solution with Design of Experiments Based on Taguchi Statistical Modeling. J Health 2015; 6(1): 30-42 (Persian).
33. Karthikeyan S, Titus A, Gnanamani A, Mandal A, Sekaran G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. Desalination 2011; 281: 438-445.
34. Asgari G, Hoseinzadeh E, Taghavi M, Jafari J, Sidmohammadi A. Removal of Reactive Black 5 from Aqueous solution Using Catalytic. Jundishapur Journal of Health Sciences 2012; 4(2): 21-30 (Persian).
35. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. Chem Eng J 2009; 152(1): 1-7.
36. Moussavi G, Yazdanbakhsh A, Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O<sub>3</sub>/MgO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process integrated with the biological treatment. J Hazard Mater 2009; 171(1-3): 907-913.
37. Hu E, Wu X, Shang S, Tao X-m, Jiang S-x, Gan L. Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst. J Clean Prod 2016; 112: 4710-4718.
38. Asgari G, Seidmohammadi A, Chavoshani A. Pentachlorophenol removal from aqueous solutions by microwave/persulfate and microwave/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: a comparative kinetic study. Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2014; 12(1): 1.
39. Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. Sep Purif Technol 2012; 84: 147-152.
40. Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/ Fe<sup>2+</sup>/peroxydisulfate process. J Hazard Mater 2012; 215-216: 138-145.
41. Eslami A, Massoudinejad MR, Ghanbari F, Veisi F, Moradi M, Mehdipour F. Decolorization and mineralization of real textile wastewater using electrogenerated hydrogen peroxide in the presence of copper ion. J Mazandaran Univ Med Sci. 2013; 23(106): 103-111 (Persian).
42. Subramani A, Byrappa K, Ananda S, Rai KL, Ranganathaiah C, Yoshimura M. Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO<sub>2</sub> impregnated activated carbon. Bulletin of Materials Science 2008; 30(1): 37-41.
43. Lei L, Gu L, Zhang X, Su Y. Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon. Applied Catalysis A: General 2007; 327(2): 287-294.