

بررسی اثر کاتالیست‌های TiO_2 و Fe^{2+} در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به منظور حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی از پساب نساجی

مجید محدثی*، عماد عابدینی، مریم مهدی پناه

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۵ اردیبهشت ۱۴۰۰

دریافت پس از اصلاح: ۵ شهریور ۱۴۰۰

پذیرش نهایی: ۲۹ شهریور ۱۴۰۰

کلمات کلیدی:

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته

تصفیه پساب

صنایع نساجی

اکسیژن‌خواهی شیمیایی

چکیده

با توسعه صنایع، آلودگی آب به دلیل افزودن آلاینده‌های مصنوعی در حال افزایش است. بخش عمده‌ای از آلاینده‌های مصنوعی موجود در پساب این صنایع شامل انواع مختلفی از رنگ‌ها است. پساب‌های رنگی مشکلات زیست محیطی بزرگی را برای انسان ایجاد می‌کند، زیرا می‌تواند آسیب جدی به ارگانسیم‌های زیستی و فعالیت‌های فوتوسنتزی وارد کند. فرآیند اکسیداسیون پیشرفته روشی موثر در کاهش مقدار اکسیژن‌خواهی شیمیایی پساب‌ها و حذف ترکیبات آلی و معدنی قابل اکسید در پساب‌های صنعتی می‌باشد. در این مطالعه، حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی از پساب کارخانه نساجی و رنگرزی شهرک صنعتی جی با استفاده از فرآیند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ در حضور کاتالیست‌های تیتانیوم دی‌اکسید و یون آهن (II) بررسی شد. نتایج حاکی از آن است که در فرآیند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ، در زمان ۱۳۸ min، توان لامپ فرابنفش W ۳۰، غلظت هیدروژن پراکسید 677 mg/L و غلظت یون آهن 50 mg/L بیشترین میزان حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی برابر $90/20\%$ حاصل شد. در حالیکه در فرآیند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ بیشترین میزان حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی حدود 100% و در زمان ۱۴۸ min، توان لامپ فرابنفش W ۳۰، غلظت هیدروژن پراکسید 710 mg/L و غلظت تیتانیوم دی‌اکسید 593 mg/L بدست آمد.

حقوق ناشر محفوظ است.

* عهده دار مکاتبات

m.mohadesi@kut.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه آلودگی آب به یک مشکل جدی تبدیل شده است. انواع مختلفی از آلودگی‌ها در محیط زیست از جمله میکروارگانیسم‌ها، یون‌های فلزی، ترکیبات آلی و غیره وجود دارد. آلودگی بالای آب‌های مصرفی و کمبود منابع آبی، بهره‌برداری از مواد جدید و چند منظوره در طی یک دهه گذشته مورد توجه کافی قرار گرفته است [۱].

با توسعه سریع صنایع، آلودگی آب به دلیل افزودن آلاینده‌های مصنوعی در حال افزایش است. صنایع نساجی، رنگ، خمیر و کاغذ، فرش و چاپ به عنوان مصرف‌کننده‌های بزرگ منابع آب شناخته می‌شوند، زیرا مقدار قابل توجهی پساب را تولید می‌کنند. بخش عمده‌ای از آلاینده‌های مصنوعی موجود در پساب این صنایع شامل انواع مختلفی از رنگ‌ها است. این آلاینده‌های بالقوه بسیار سمی و خطرناک هستند و حذف آن‌ها از آب‌های آلوده با استفاده از روش‌های استاندارد و رایج دشوار است، به خصوص وقتی پساب حاوی غلظت بالایی از این آلودگی‌ها باشد [۲-۴].

پساب صنایع نساجی یک جریان غیریکنواخت و پر از آلاینده‌های پایدار و مقاوم در مقابل تجزیه است، که فرآیند تصفیه آن پیچیده خواهد بود. این پساب بسیار رنگی، مملو از جامدات، فلزات سنگینی نظیر کروم و مس، آروماتیک‌های کلرینه و مواد فعال سطحی^۱ بوده و بطور کلی دارای مقادیر بالای اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD^2) است [۵].

رنگ‌ها، به طور کلی ترکیبات آروماتیک مصنوعی هستند که از گروه‌های مختلف عملکردی تشکیل شده‌اند و می‌توان انواع مختلفی از جمله اسیدی، بازی، خنثی، پراکنده، آنتراکینون^۳، واکنش‌پذیر، آزو و مستقیم را تعریف کرد [۶]. رنگ‌ها به دلیل داشتن ماهیت خطرناک، تبدیل به نگرانی مهمی برای محققان شده است. بیش از ده‌هزار نوع رنگ تجاری در دسترس است و همه ساله مقادیر فراوانی رنگ‌های مصنوعی تولید می‌شود. این رنگ‌ها تا حد زیادی در صنایع نساجی، دباغی، رنگ‌آمیزی و رنگ استفاده می‌شوند [۷] و بین ۱۵-۱۰ درصد از رنگ‌های مصرفی در فرآیندهای رنگرزی به پساب خروجی از واحد منتقل می‌شود [۸، ۹]. پساب‌های رنگی مشکلات زیست محیطی بزرگی را برای انسان ایجاد می‌کند، زیرا می‌تواند آسیب جدی به ارگانیسم‌های زیستی و فعالیت‌های فوتوسنتزی وارد کند [۱۰].

بطور کلی مواد رنگزا دارای یک یا چند حلقه بنزنی بوده که به دلیل سمیت بالا و مقاومت در مقابل تجزیه، چنانچه بدون تصفیه

وارد محیط شوند، مخاطرات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد خواهند نمود. بسیاری از رنگ‌های آزو و محصولات شکسته شده آن سمی و بالقوه سرطان‌زا بوده و می‌تواند به سرطان مثانه در انسان منجر شود. تومورها، آلرژی‌ها، ناهنجاری‌های هسته‌ای در حیوانات آزمایشگاهی و جهش‌های کروموزومی در سلول‌های پستانداران توسط آن‌ها اثبات شده است [۱۱]. رنگ‌ها یکی از گروه‌های مهم آلاینده‌ها هستند که در صورتی که وارد آب شوند، نمی‌توانند به خوبی تصفیه شوند. تصفیه رنگ‌ها به دلیل وجود منشاء مصنوعی و ساختار مولکولی پیچیده آن‌ها، باعث ماندگاری بیشتر و مقاومت در مقابل تجزیه شده است [۱۲].

بصورت تخمینی سالیانه ۲۸۰۰۰۰ تن پساب حاوی انواع رنگ‌های صنعتی به محیط زیست وارد می‌شود. تصفیه پساب‌های رنگی با استفاده از روش‌های موثر، یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی مهندسان محیط زیست است [۱۳]. رنگ‌های پراکنده^۴ که از نوع رنگ‌های آزو، آنتراکینونی و نیترو می‌باشند، اغلب دارای گروه‌های آمینو و آمینوی استخلاف‌شده هستند. این رنگ‌ها فاقد گروه‌های قابل حل نظیر سولفونیک اسید بوده و در محیط‌های آبی همراه با مواد پراکنده کننده^۵ بکار می‌روند. موارد کاربرد اصلی این رنگ‌ها در رنگرزی سلولز استات، نایلون، پلی‌استر و الیاف آکرلیک است [۱۲، ۱۴، ۱۵].

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP^6) روشی موثر در کاهش مقدار COD آب و پساب و حذف ترکیبات آلی و معدنی قابل اکسید، به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی، آب‌های زیرزمینی و خاک می‌باشد. این روش، مبتنی بر فرآیندهای شیمیایی بوده که در آن، تولید رادیکال‌های آزاد مانند هیدروکسیل و سوپراکسید منجر به شکسته شدن ساختار شیمیایی ترکیبات آلاینده شده و آن‌ها را به ترکیباتی تجزیه می‌کند که خاصیت آلاینده‌گی ندارد. به منظور تولید رادیکال‌های آزاد، از ترکیبات اکسید کننده نظیر ازن و هیدروژن پراکسید و ... در غلظت‌های معین استفاده می‌شود. همچنین می‌توان جهت افزایش نرخ تولید رادیکال‌های آزاد، تخریب بیشتر آلاینده‌ها و کاهش زمان واکنش از ترکیبات کاتالیستی (روش فنتون^۷) و یا فوتوکاتالیستی نظیر تیتانیوم دی-اکسید و یا منابع انرژی گوناگون نظیر پرتو فرابنفش، امواج اولتراسونیک، امواج میکروویو و ... استفاده کرد. این روش‌ها جهت حذف آلاینده‌های سمی و مقاوم در برابر تجزیه زیستی مناسب می‌باشد. از مزایای استفاده از این روش می‌توان به عملیاتی بودن فرآیند، عدم وجود پساب ثانویه و عدم نیاز به

⁵ Disperser

⁶ Advanced oxidation process

⁷ Fenton

¹ Surface-active agents (surfactants)

² Chemical oxygen demand

³ anthraquinone

⁴ Dispersed dyes

اکسایش - کاهش^۹ القا شده با نور عمل می‌کند. افزایش هیدروژن پراکسید به فرآیند تجزیه تابش فرابنفش به همراه تیتانیوم دی-اکسید سرعت فرآیند فوتوکاتالیست را افزایش می‌دهد. در طی فرآیند، هیدروژن پراکسید از طریق واکنش با آنیون سوپراکسید یا بوسیله فتولیز مستقیم رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کند و علاوه بر آن هیدروژن پراکسید می‌تواند همانند اکسیژن مولکولی از پیوند هدایت فوتوکاتالیست الکترون گرفته و از این طریق نیز رادیکال هیدروکسیل تولید نمایند. این رادیکال‌ها با آلاینده‌های آلی واکنش داده و سبب تجزیه آنها می‌شود [۲۲]. در سال‌های اخیر مطالعات فراوانی با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه پساب‌های مختلف صورت گرفته است.

در پژوهشی، یک فوتوکاتالیست پاسخگو به نور مرئی (نانو ذرات مس ترکیب شده با TiO_2/ZnO) با روش ژل سل سنتز شد. نتایج نشان داد که اثر هم‌افزایی یون‌های مس به طور قابل توجهی فاصله پیوند فوتوکاتالیست سنتز شده را در مقایسه با TiO_2/ZnO کاهش می‌دهد. در این مطالعه بازدهی تخریب متیل اورانژ (MO) و متیلن بلو (MB) از نظر رنگ، حذف COD و TOC مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر هم‌افزایی مختلف غلظت رنگ و کاتالیست، pH، شدت تابش نور و زمان واکنش با استفاده از $\text{Cu-TiO}_2/\text{ZnO}$ نیز مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه بیش‌ترین میزان بازدهی در حذف رنگ‌های متیل اورانژ و متیلن بلو به ترتیب برابر ۸۵/۴۵٪ و ۷۳/۲۰٪ بدست آمد [۲۳].

در مطالعه‌های دیگر، اثربخشی دو کاتالیست (TiO_2 و زئولیت) برای حذف COD و SO_4^{2-} از پساب پالایشگاه نفت با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی بررسی شد. اثر سه پارامتر عملیاتی دوز کاتالیست ($0.15-1.15 \text{ g/L}$)، زمان واکنش ($15-45 \text{ min}$) و سرعت اختلاط ($30-90 \text{ rpm}$) و نیز برهمکنش آنها در حذف آلاینده‌های فوق با استفاده از طراحی آزمایشات به روش باکس-بنکن بررسی گردید. مدل‌های آماری برای بهینه‌سازی شرایط عملکرد توسعه یافته و مورد استفاده قرار گرفت. یک لامپ فرابنفش با توان W ۱۸ بر روی سیستم قرار داده شد تا کاتالیست‌ها را تحریک کند و واکنشی ایجاد کند که منجر به تخریب و حذف در مرحله بعدی آلاینده‌ها شود. نتایج بدست آمده نشان داد که برای بازدهی تقریباً یکسان (۹۲٪ برای زئولیت و ۹۱٪ برای TiO_2)، تیتانیوم

تصفیه ثانویه و قابلیت کاربرد در شدت جریان و ترکیب درصد‌های نوسانی اشاره کرد. در صورت افزایش زمان عملیات، ترکیبات آلی به آب و کربن دی‌اکسید تجزیه می‌شوند. غلظت اکسید کننده و یا کاتالیست فنتون و فوتوکاتالیست، غلظت اولیه آلاینده و pH محیط از عوامل موثر بر کارایی تخریب آلاینده به روش اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد [۱۶، ۱۷].

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته را می‌توان بر اساس روشی که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود، تقسیم‌بندی کرد. بیش‌تر این سیستم‌ها ترکیبی از اکسید کننده‌های قوی نظیر O_3 ، H_2O_2 ، کاتالیست‌ها نظیر یون‌های فلزی منتقل شده یا فوتوکاتالیست و انجام امواج نظیر فرابنفش، صوت و ... می‌باشند [۱۸]. فرآیند فنتون در قرن اخیر توسط شخصی به نام فنتون ابداع شده است. به علت کاربردهای وسیع آن در تصفیه پساب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. معرف فنتون قادر است ترکیبات سمی موجود در پساب از جمله ترکیبات فنولی را از بین ببرد. تولید رادیکال‌های OH^\bullet با معرف فنتون به وسیله اضافه کردن H_2O_2 و نمک‌های Fe^{2+} رخ می‌دهد. این یک راه ساده برای تولید رادیکال‌های OH^\bullet بدون نیاز به اضافه کردن واکنش‌گر و یا استفاده از دستگاه خاصی است. این واکنش‌گر به علت اینکه آهن یک عنصر فراوان و غیرسمی است و هیدروژن پراکسید نیز به آسانی قابل تهیه و از لحاظ زیست محیطی نیز ایمن است و یک سیستم اکسیدکننده بسیار مطلوب به حساب می‌آید [۱۹]. در بین تمامی روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، روش فنتون به علت سادگی و مهم‌تر از آن عدم نیاز به تابش UV از همه روش‌ها صنعتی‌تر است [۲۰]. روش فوتوفنتون^۸ اضافه کردن پرتو فرابنفش به روش فنتون است و بازدهی بالاتری نسبت به روش فنتون دارد. اما صرفه اقتصادی و کاربرد صنعتی روش فوتوفنتون نسبت به روش فنتون کم‌تر است؛ زیرا استفاده از لامپ فرابنفش در مقیاس صنعتی مشکلات عملیاتی و هزینه‌ای خاص خود را دارد. سرعت تشکیل رادیکال و در نتیجه تخریب مولکول‌های آلاینده در این فرآیند بالاتر از فنتون است. فرآیند فنتون می‌تواند بسیاری از ترکیبات آلی سمی و سرسخت را حذف کند و زیست تخریب پذیری ترکیبات آلی را افزایش دهد. به دلیل کاهش Fe^{3+} به Fe^{2+} تولید رادیکال هیدروکسیل در فرآیند فوتوفنتون افزایش می‌یابد [۲۱]. در فرآیندی دیگر علاوه بر هیدروژن پراکسید و پرتو فرابنفش از تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان فوتوکاتالیست استفاده می‌شود که یک نیمه هادی است. نیمه هادی به دلیل ساختار الکترونی خود به عنوان تحریک کننده فرآیندهای

^۹ Redox^۸ Photo-Fenton

(AB193) به عنوان شاخصی برای آزمایشات بر اساس روش‌های آماری توسعه یافته توسط تاگوچی استفاده شد. شرایط بهینه برای تخریب AB193 عبارت از نسبت TiO_2 /کیتوسان ۰/۲٪ (وزنی/وزنی)، زمان تابش ۹۰ دقیقه، pH برابر ۴/۵، غلظت اولیه رنگ ۱۰ mg/L و مقدار ۰/۲ g/mL از TCGB بود. پس از بهینه‌سازی، آزمایشات فتوکاتالیستی بر روی پساب واقعی انجام شد. در حضور گلیسرول در دانه‌های TiO_2 /کیتوسان به طور قابل توجهی عملکرد تخریب رنگ AB193 (۸۵ درصد) و COD (۷۲ درصد) تحت پارامترهای بهینه افزایش یافت. میزان هم‌افزایی TCGB نسبت به استفاده جداگانه از آن‌ها (کیتوسان، TiO_2 و گلیسرول) برای حذف AB193 و COD به ترتیب ۶۰ تا ۱۲۰ درصد و ۷۰ تا ۱۰۵ درصد بود [۲۷].

با توجه تاثیر فراوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه پساب‌های رنگی و صنایع نساجی، در این مطالعه با استفاده از فرآیندهای $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $UV/H_2O_2/TiO_2$ ، اثر متغیرهای مختلف زمان فرآیند، توان لامپ فرابنفش، غلظت هیدروژن پراکسید و غلظت کاتالیست (Fe^{2+} یا TiO_2) بر بازدهی حذف COD از پساب نساجی حاوی رنگ پراکنده مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پساب مورد استفاده در این مطالعه، پساب خروجی از شرکت نساجی و رنگرزی واقع در شهرک صنعتی جی اصفهان می‌باشد. مشخصات عمومی این پساب قبل از تصفیه در جدول ۱ نشان داده شده است. تیتانیوم بوتوکساید^{۱۲} $(Ti(C_4H_9O)_4)$ ۰/۹۷٪ برای تهیه TiO_2 و سولفات آهن (II) هفت آبه $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ < ۰/۹۹٪ به عنوان منبع تهیه Fe^{2+} و نیز اتانول ۰/۹۹٪ از شرکت سیگما - آلد ریچ تهیه شدند. همچنین محلول هیدروژن پراکسید (w/w) ۰/۳۰٪ از شرکت مرک تهیه شده است. در تمام آزمایش‌ها، آب مقطر دوبار تقطیر مورد استفاده قرار گرفته است.

۲-۲- تهیه TiO_2

برای سنتز TiO_2 ، تیتانیوم بوتوکساید را به نسبت یک به ده با اتانول مخلوط نموده و سپس قطره قطره به نسبت یک به پنج آب و مجدداً به همین نسبت اتانول به آن اضافه نموده و به مدت حدود ۳۰ min بر روی یک همزن با سرعت متوسط قرار داده تا محلول شیری رنگی به همراه مقداری رسوب تشکیل گردد و

دی‌اکسید از نظر میزان اختلاط و زمان واکنش مورد نیاز کارایی بهتری را نشان می‌دهد [۲۴].

همچنین در یک مطالعه^{۱۰} دیگر، فرآیند شناورسازی الکتریکی^{۱۰} بر پایه UV/TiO_2 به عنوان روشی جدید برای تصفیه پساب صنعت رنگرزی نساجی پیشنهاد شد. عملکرد سیستم میکروراکتور در فرآیند شناورسازی الکتریکی بر پایه UV/TiO_2 برای حذف COD با سایر سیستم‌های میکروراکتور در زمان‌های نگهداری هیدرولیک ۱۳، ۳۰ و ۶۰ دقیقه مقایسه شد. نتایج نشان داد که بازدهی حذف COD در میکروراکتور فلورسنت^{۱۱} کمتر از میکروراکتور فلورسنت بر پایه TiO_2 و سپس کمتر از میکروراکتور UV و سپس کمتر از میکروراکتور UV/TiO_2 و در نهایت کمتر از میکروراکتور شناورسازی الکتریکی بر پایه UV/TiO_2 است. سه سیستم میکروراکتور UV، UV/TiO_2 و شناورسازی الکتریکی بر پایه UV/TiO_2 در زمان نگهداری هیدرولیک ۶۰ min قادر به حذف بیش از ۹۰ درصد COD پساب حاوی رنگ‌ها بودند. کارایی حذف COD توسط میکروراکتور شناورسازی الکتریکی بر پایه UV/TiO_2 تقریباً ۲۵٪ بیش‌تر از میکروراکتور UV/TiO_2 و ۸۱٪ بیش‌تر از میکروراکتور UV بود [۲۵].

در مطالعه‌ای دیگر، با استفاده از Fe/Cu ، $Fe/Al/Cu$ ، $Fe/Cu/C$ و $Fe/Al/Cu/C$ سیستم‌های الکترولیز داخلی (IES) ساخته شده و برای تصفیه پساب رنگ متیلن بلو استفاده شد. اثر نسبت جرم پرکننده، دوز پرکننده، pH محلول، زمان و دمای واکنش بر حذف COD و همچنین سینتیک، ترمودینامیک و مکانیسم حذف COD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد در میزان حذف COD یکسان، زمان واکنش $Fe/Cu/C$ ، $Fe/Al/Cu$ و $Fe/Al/Cu/C$ کوتاه‌تر و دوزهای پرکننده کمتر بود. برای هر چهار سیستم، pH مناسب در حدود ۵، در حالی که دمای واکنش مناسب در محدوده $25-30^\circ C$ و در نتیجه حذف COD هر چهار IES به طور کلی بیش‌تر از ۹۰٪ بود. فرآیندهای حذف COD چهار سیستم را با مدل سینتیک شبه درجه دوم توصیف شدند [۲۶].

اخیراً، شرایط بهینه و اثر هم‌افزایی فتوکاتالیست TiO_2 /کیتوسان/گلیسرول (TCGB) در حذف رنگ و COD از رنگ آزو و پساب نساجی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بهینه‌سازی شرایط تخریب فتوکاتالیستی TCGB، اسید آبی ۱۹۳

¹² Titanium butoxide

¹⁰ Electroflotation

¹¹ Fluorescent

برای ۴ متغیر). با توجه به طراحی آزمایش مدل زیر برای متغیر پاسخ ($Res.$) به صورت معادله چند جمله‌ای از متغیرهای مستقل ارائه می‌شود (معادله ۲):

$$Res. = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i x_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^4 b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^4 b_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (2)$$

در این معادله $Res.$ پاسخ، x_i و x_j متغیرهای مستقل، b_0 عدد ثابت و b_i ، b_{ii} و b_{ij} به ترتیب ضرایب جملات خطی، درجه ۲ و برهمکنش هستند [۳۰].

در تحلیل واریانس، سطح معناداری یا p -value در مقدار ۰/۰۵ تعیین شده و اهمیت آماری مدل‌های مرتبه دوم^{۱۶} با F -value تعریف می‌شود. هرگاه F -value محاسبه شده بزرگتر از F -value موجود در جدول باشد، p -value خیلی کوچکتر خواهد بود. این اتفاق نشان دهنده اهمیت مدل آماری است. F -value محاسبه شده از حاصل تقسیم میانگین مربعات رگرسیون (MS رگرسیون) (شامل خطی، مربع و برهمکنش) به میانگین مربعات باقیمانده (MS باقیمانده) به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$F - \text{value} = \frac{MS_{\text{رگرسیون}}}{MS_{\text{باقیمانده}}} \quad (3)$$

که در آن:

$$MS_{\text{رگرسیون}} = \frac{SS_{\text{رگرسیون}}}{DF_{\text{رگرسیون}}} \quad (4)$$

$$MS_{\text{باقیمانده}} = \frac{SS_{\text{باقیمانده}}}{DF_{\text{باقیمانده}}} \quad (5)$$

که در آن DF رگرسیون درجه آزادی رگرسیون و برابر تعداد جملات مدل منهای یک است و DF باقیمانده درجه‌های آزادی باقیمانده و برابر درجه آزادی کل منهای درجه آزادی رگرسیون است [۳۱]. با توجه به مطالعات پیشین در زمینه تصفیه پساب‌های نساجی با استفاده از فرآیندهای فوتوکاتالیستی در حضور UV/H_2O_2 ، از میان کلیه پارامترهای تاثیرگذار بر میزان حذف COD ، بایستی تعدادی پارامتر انتخاب و بازه تغییرات هر کدام مشخص شود. در این مطالعه اثر پارامترهای مختلف زمان، توان لامپ UV ، غلظت کاتالیست (Fe^{2+} یا TiO_2) و غلظت هیدروژن پراکسید بر روی حذف COD از پساب صنایع نساجی بررسی شد. مقادیر، ابعاد و نماد هر کدام از پارامترهای مورد بررسی در جدول ۲ نشان داده شده است. با طراحی آزمایش به روش باکس - بنکن برای چهار متغیر در سه سطح، تعداد ۲۷ آزمایش توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت^{۱۷} پیشنهاد شد، که در این بین تعداد سه آزمایش در

سپس محلول تشکیل شده را به مدت ۲ h داخل آون با دمای $150^\circ C$ قرار داده شد. تیتانیوم دی‌اکسید سنتز شده به این روش نانوذره می‌باشد [۲۸].

جدول ۱. مشخصات عمومی پساب مورد استفاده در این مطالعه

پارامتر	بعد	مقدار
رنگ	-	تیره
pH اولیه	-	۸/۵
TDC	mg/L	۲۷۴۰
COD	mg/L	۳۸۷۰
BOD ₅	mg/L	۱۹۰

۲-۳- روند آزمایش‌ها

در این مطالعه کلیه آزمایش‌ها در یک راکتور شیشه‌ای با ظرفیت ۲۵۰ mL انجام شد. منبع نور دو لامپ UV فلیپس ۱۵ W بود که به صورت افقی در مرکز بالای راکتور در یک جعبه قرار گرفتند. ظرف واکنش برای جلوگیری از رسوب کاتالیست و افزایش سرعت واکنش بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در دمای $25^\circ C$ ، pH برابر ۳ و با سرعت ۳۰۰ rpm انجام شد.

اکسیژن خواهی شیمیایی بر اساس روش هضم برگشتی باز^{۱۳} اندازه‌گیری شد. با توجه به این که بیش‌تر ترکیب‌های آلی در اثر جوشاندن با مخلوطی از اسیدهای کرومیک و سولفوریک، اکسید می‌شوند، در تعیین COD به روش هضم برگشتی باز، نمونه در محلول اسیدی قوی همراه با مقدار مشخصی دی کرومات پتاسیم هضم برگشتی می‌شود. پس از هضم، باقیمانده دی کرومات پتاسیم احیاء نشده با محلول سولفات آهن آمونیاکی تیترومی‌شود تا مقدار دی کرومات پتاسیم تعیین شود. در پایان میزان مواد آلی اکسید شده بر حسب اکسیژن هم ارز، محاسبه می‌شود [۲۹]. در نهایت درصد حذف COD با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$COD \text{ حذف } (\%) = \left(\frac{[COD]_0 - [COD]}{[COD]_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن $[COD]_0$ مقدار اکسیژن خواهی در شروع واکنش (پساب نساجی) و $[COD]$ مقدار اکسیژن خواهی در زمان واکنش (t) است.

۲-۴- طراحی آزمایش و تحلیل آماری

در میان تمامی روش‌های سطح پاسخ (RSM^{۱۴})، روش طراحی آزمایش باکس - بنکن^{۱۵} تعداد آزمایش کمتری دارد (۲۷ آزمایش

¹⁶ Quadratic

¹⁷ Design Expert

¹³ Open reflux digestion method

¹⁴ Response Surface Method

¹⁵ Box-Behnken

نقطه مرکزی برای تعیین منبع خطا تکرار می‌شود. نتایج حاصل از طراحی آزمایش در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲. پارامترهای عملیاتی و مقادیر آن‌ها

پارامتر	واحد	نماد	سطح		
			+۱	۰	-۱
زمان	min	t	۳۰	۹۰	۱۵۰
توان لامپ فرابنفش	W	UV	۰	۱۵	۳۰
غلظت کاتالیست	mg/L	$[Fe^{2+}]$	۱۰	۵۰	۹۰
	mg/L	$[TiO_2]$	۱۰۰	۵۰۰	۹۰۰
غلظت هیدروژن پراکسید	mg/L	$[H_2O_2]$	۱۰۰	۵۰۰	۹۰۰

۳- نتیجه گیری و بحث

۳-۱- آنالیز انحراف معیار پاسخ

نتایج حاصل از طراحی آزمایش برای حذف COD از پساب نساجی در جدول ۳ نشان داده شده است. برای دستیابی به یک مدل تجربی، نتایج آزمایش‌ها به دقت تجزیه و تحلیل شدند. شکل ۱ دقت مدل‌های ارائه شده را نشان می‌دهد که در آن مقادیر درصد حذف COD آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همانطور که در این شکل مشخص است، تطابق خوبی میان داده‌های تجربی و نتایج پیش‌بینی شده وجود دارد. با استفاده از روش حداقل مربعات خطا، درصد حذف COD برای هر دو فرآیند $UV/H_2O_2/TiO_2$ و $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ بوسیله معادلات چندجمله‌ای مرتبه ۲ به صورت زیر ارائه شد:

$$COD_{rem,Fe^{2+}} = -21.107 + 0.634t + \quad (6)$$

$$1.576UV + 0.506[Fe^{2+}] + 0.055[H_2O_2] + 2.953 \times 10^{-3}t \cdot UV + 3.750 \times 10^{-5}t \cdot [Fe^{2+}] + 1.698 \times 10^{-4}t \cdot [H_2O_2] - 2.917 \times 10^{-4}UV \cdot [Fe^{2+}] + 8.850 \times 10^{-4}UV \cdot [H_2O_2] + 3.286 \times 10^{-4}[Fe^{2+}] \cdot [H_2O_2] - 2.459 \times 10^{-3}t^2 - 0.046UV^2 - 5.786 \times 10^{-3}[Fe^{2+}]^2 - 8.720 \times 10^{-5}[H_2O_2]^2$$

$$COD_{rem,TiO_2} = -32.206 + 0.926t + \quad (7)$$

$$2.089UV + 0.074[TiO_2] + 0.058[H_2O_2] + 6.828 \times 10^{-3}t \cdot UV + 1.370 \times 10^{-4}t \cdot [TiO_2] + 1.479 \times 10^{-5}t \cdot [H_2O_2] + 1.083 \times 10^{-5}UV \cdot [TiO_2] - 2.337 \times 10^{-4}UV \cdot [TiO_2] + 9.594 \times 10^{-6}[TiO_2] \cdot [H_2O_2] - 4.231 \times 10^{-3}t^2 - 0.052UV^2 - 7.214 \times 10^{-5}[TiO_2]^2 - 6.028 \times 10^{-5}[H_2O_2]^2$$

جداول ۴ و ۵ نتایج تحلیل انحراف معیار (ANOVA^{۱۸}) را برای ارزیابی مدل حذف COD ارائه می‌دهند. درجه آزادی کل ۲۶

است. همانطور که در جداول مذکور نشان داده شده، درجه آزادی برای مدل و خطای باقیمانده به ترتیب ۱۴ و ۱۲ می‌باشد. این جداول F -value محاسبه شده را با F -value جدول بندی مقایسه می‌کند. در مواردی که p -value از ۰/۰۵ کوچک‌تر باشد، نتایج معناداری به لحاظ آماری بدست آمده است. با توجه به نتایج جدول ۴ جملات UV ، t ، $[Fe^{2+}]$ ، t ، $[H_2O_2]$ و $UV \cdot [Fe^{2+}]$ برای مدل حذف COD از پساب نساجی با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ غیرمعنادار و سایر جملات معنادار هستند. غیرمعنادار بودن یک جمله بدین معنی است که با تغییر آن پارامتر تفاوت چندانی در میزان حذف COD وجود نمی‌آید. همچنین غیرمعنادار بودن جملات اندرکنش بین پارامترها بدین معنی است که این پارامترها بر یکدیگر تاثیرگذار نبوده و با کاهش یا افزایش یکی از پارامترها، روند تاثیر متغیر دیگر بر میزان حذف COD تغییر نمی‌کند. در اینجا بطور مشخص زمان واکنش با هیچکدام از سه متغیر دیگر (توان لامپ فرابنفش، غلظت یون آهن و غلظت هیدروژن پراکسید) اندرکنش معناداری ندارد و به عبارتی در کلیه مقادیر UV ، $[Fe^{2+}]$ و $[H_2O_2]$ ، افزایش زمان واکنش باعث افزایش میزان حذف COD می‌شود.

همچنین برای حذف COD از پساب نساجی با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/TiO_2$ ، جملات $[H_2O_2]$ ، t ، $[TiO_2]$ ، t ، $[H_2O_2]$ ، $UV \cdot [TiO_2]$ ، $UV \cdot [H_2O_2]$ و $[TiO_2] \cdot [H_2O_2]$ غیرمعنادار بوده و سایر جملات معنادار می‌باشند (مشاهده جدول ۵). غیرمعنادار پارامتر $[H_2O_2]$ به معنی بی‌تاثیر بودن این متغیر بر میزان حذف COD نبوده و صرفاً بدین معنی است که این متغیر اثر خطی بر میزان حذف COD ندارد.

۳-۲- اثر متغیرهای عملیاتی

همان طور که گفته شد، آزمایش‌ها به روش اکسیداسیون پیشرفته شامل فرآیندهای $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $UV/H_2O_2/TiO_2$ صورت گرفته و اثر متغیرهای عملیاتی زمان (۳۰، ۹۰ و ۱۵۰ min)، توان لامپ فرابنفش (۰، ۱۵ و ۳۰ W)، مقدار غلظت هیدروژن پراکسید (۱۰۰، ۵۰۰ و ۹۰۰ mg/L) و مقدار غلظت کاتالیست (برای Fe^{2+} ۱۰، ۵۰ و ۹۰ mg/L) و برای H_2O_2 (۱۰۰، ۵۰۰ و ۹۰۰ mg/L)) بر روی درصد حذف COD پساب نساجی بررسی شده است. نمودارهای سه‌بعدی درصد حذف COD با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ در شکل ۲ و نیز نمودارهای سه‌بعدی درصد حذف COD با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/TiO_2$ در شکل ۳ نشان داده شده است.

¹⁸ Analysis of variance

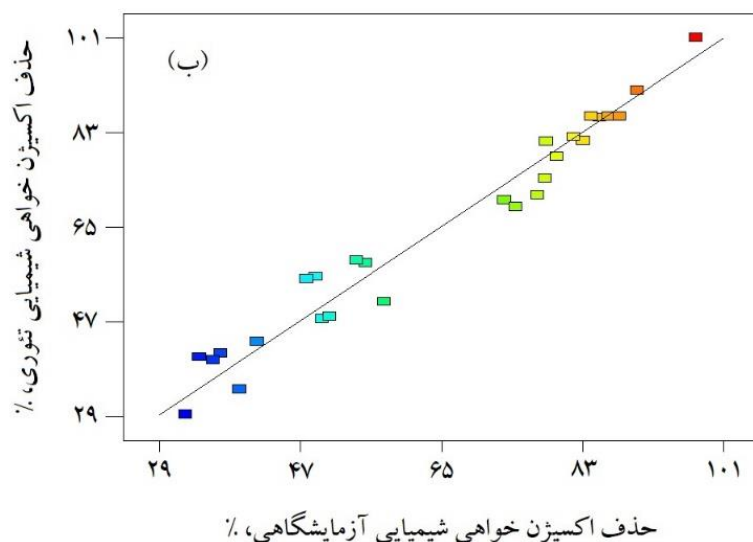
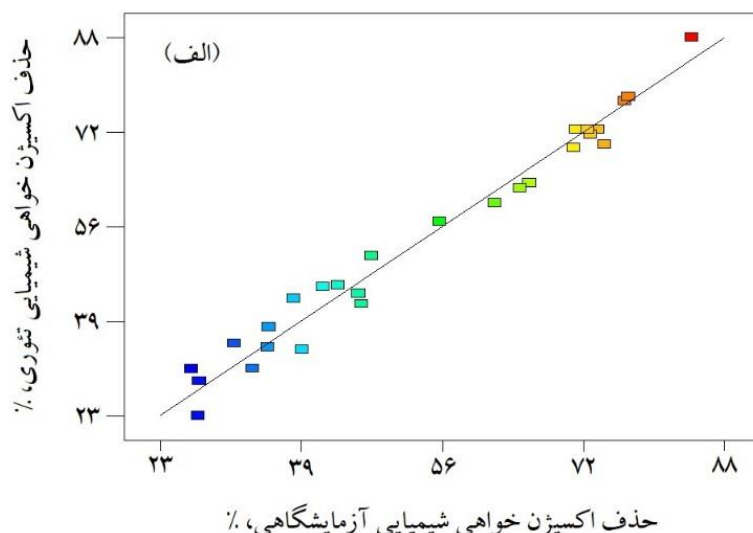
جدول ۳. طراحی آزمایش با استفاده از روش طراحی Box-Behnken و درصد حذف COD

حذف COD، %		[H ₂ O ₂], mg/L	غلظت کاتالیست*، mg/L		UV, W	t, min	ردیف
COD _{rem,TiO₂}	COD _{rem,Fe²⁺}		[TiO ₂]	[Fe ²⁺]			
۷۸/۴۵	۴۷/۳۶	۱۰۰	۵۰	۵۰	۳۰	۹۰	۱
۷۳/۱۲	۶۴/۴۷	۵۰	۱۰۰	۱۰	۳۰	۹۰	۲
۸۶/۳۶	۷۲/۲۶	۵۰	۵۰	۵۰	۱۵	۹۰	۳
۵۰/۹۷	۳۵/۳۹	۱۰۰	۵۰	۵۰	۰	۹۰	۴
۸۴/۱۲	۷۰/۸۸	۵۰	۵۰	۵۰	۱۵	۹۰	۵
۸۵/۲۱	۷۰/۶۲	۵۰	۹۰	۹۰	۳۰	۹۰	۶
۸۱/۸۷	۷۶/۹۳	۹۰	۵۰	۵۰	۱۵	۱۵۰	۷
۳۹/۵۴	۳۳/۶۳	۵۰	۱۰۰	۱۰	۱۵	۳۰	۸
۷۹/۷۵	۷۲/۵۸	۹۰	۵۰	۵۰	۳۰	۹۰	۹
۳۴/۴۳	۲۶/۶۳	۹۰	۵۰	۵۰	۱۵	۳۰	۱۰
۸۷/۷۵	۷۳/۳۶	۵۰	۵۰	۵۰	۱۵	۹۰	۱۱
۵۵/۵۳	۵۵/۱۴	۵۰	۵۰	۵۰	۰	۱۵۰	۱۲
۴۱/۷۶	۳۵/۵۶	۵۰	۹۰	۹۰	۱۵	۳۰	۱۳
۴۸/۰۳	۳۸/۴۱	۵۰	۹۰	۹۰	۰	۹۰	۱۴
۸۳/۱۳	۶۱/۵۴	۱۰۰	۵۰	۵۰	۱۵	۱۵۰	۱۵
۳۲/۷۱	۲۷/۴۲	۵۰	۵۰	۵۰	۰	۳۰	۱۶
۳۶/۲۰	۳۱/۵۶	۵۰	۱۰۰	۱۰	۰	۹۰	۱۷
۸۹/۹۶	۷۶/۴۷	۵۰	۹۰	۹۰	۱۵	۱۵۰	۱۸
۵۰/۰۳	۴۵/۸۷	۵۰	۵۰	۵۰	۳۰	۳۰	۱۹
۵۴/۳۴	۴۳/۴۸	۱۰۰	۱۰۰	۱۰	۱۵	۹۰	۲۰
۴۹/۲۱	۴۱/۷۴	۹۰	۱۰۰	۱۰	۱۵	۹۰	۲۱
۵۷/۸۸	۳۹/۳۷	۹۰	۵۰	۵۰	۰	۹۰	۲۲
۷۷/۳۱	۴۶/۲۵	۱۰۰	۹۰	۹۰	۱۵	۹۰	۲۳
۳۷/۱۱	۲۷/۵۴	۱۰۰	۵۰	۵۰	۱۵	۳۰	۲۴
۹۷/۴۳	۸۴/۲۲	۵۰	۵۰	۵۰	۳۰	۱۵۰	۲۵
۷۸/۳۲	۶۵/۵۴	۹۰	۹۰	۹۰	۱۵	۹۰	۲۶
۷۴/۵۹	۷۴/۱۸	۵۰	۱۰۰	۱۰	۱۵	۱۵۰	۲۷

*توجه: در کلیه آزمایش‌ها فقط یکی از دو کاتالیست استفاده شده است؛ به عبارتی ۲۷ آزمایش با حضور کاتالیست TiO₂ و ۲۷ آزمایش دیگر با حضور کاتالیست Fe²⁺ انجام شده است.

افزایش توان لامپ فرابنفش سبب افزایش بازدهی حذف COD از پساب می‌شود. علت این امر افزایش میزان رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با حضور لامپ فرابنفش است. همچنین افزایش زمان نیز باعث شده که کل پساب فرصت تماس با رادیکال‌های آزاد را پیدا کند و در نتیجه در زمان‌های بالاتر میزان حذف COD از پساب بیش‌تر است. نکته دیگر که از شکل ۳- الف نتیجه‌گیری می‌شود این است که، شدت تغییرات حذف COD در مقادیر پایین زمان و توان لامپ فرابنفش نسبت به مقادیر بالای این پارامترها بالاتر است.

شکل ۲- الف نمودار سه‌بعدی درصد حذف COD با استفاده از فرآیند UV/H₂O₂/Fe²⁺ بر حسب زمان و توان لامپ فرابنفش در مقادیر ثابت [H₂O₂]=۵۰ mg/L و [Fe²⁺]=۵۰ mg/L را نشان می‌دهد. در این نمودار مشخص است که کمترین مقدار حذف COD برای کمترین زمان واکنش و در حالت فرآیند فنتون (UV=۰) می‌باشد و با افزایش زمان و توان لامپ UV مقدار حذف COD افزایش می‌یابد. مقدار بیشینه حذف COD در توان لامپ UV برابر ۳۰ W و زمان ۱۵۰ min بدست می‌آید. این نتایج نشان دهنده آن است که، فرآیند در حضور لامپ فرابنفش نسبت به حالتی که لامپ فرابنفش وجود ندارد، بازدهی بالاتری دارد و نیز



شکل ۱. مقایسه نتایج حذف اکسیژن خواهی آزمایشگاهی و مدل تئوری مرتبه دوم؛ الف) فرآیند $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ، ب) فرآیند $UV/H_2O_2/TiO_2$

به مقادیر متوسط این پارامتر این است که، نرخ تولید اولیه رادیکال‌های هیدروکسیل که عمدتاً از تجزیه H_2O_2 تشکیل شده بود، بسیار بالا می‌باشد. در نتیجه بسیاری از رادیکال‌های هیدروکسیل قبل از مصرف برای حذف COD توسط واکنش‌های جانبی مصرف می‌شوند [۳۲]. علاوه بر این، غلظت بالای یون آهن (II) می‌تواند منجر به کدورت قهوه‌ای محلول شود. بنابراین جذب نور UV که برای فوتولیز ضروری است، به تأخیر انداخته شده و نو ترکیب شدن رادیکال‌های هیدروکسیل رخ می‌دهد. این نتیجه در یافته‌های بسیاری از محققان مشاهده شده است [۳۳، ۳۴].

شکل ۲- ب نمودار سه‌بعدی درصد حذف COD با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ بر حسب زمان و غلظت Fe^{2+} در مقادیر ثابت غلظت هیدروژن پراکسید برابر 500 mg/L و توان لامپ UV برابر 15 W رسم شده است. همان‌طور که در این نمودار مشخص است با افزایش زمان در کلیه غلظت‌های یون آهن (II) میزان حذف COD افزایش می‌یابد و بیشینه مقدار حذف COD در محدودهٔ زمان‌های حدود 120 الی 150 min بدست می‌آید. همچنین در مقدار مشخصی از غلظت Fe^{2+} (حدود مقدار متوسط این پارامتر) مقدار حذف COD در بیشینه مقدار خود قرار دارد. دلیل کاهش حذف COD در غلظت بالای یون آهن (II) نسبت

جدول ۴. ANOVA برای مدل مرتبه دوم درصد حذف COD در حضور کاتالیست یون آهن (II)

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	p-value	سطح معناداری
مدل	۸۶۷۸/۵۲	۱۴	۶۱۹/۸۹	۳۳/۳۷	<۰/۰۰۰۱	معنادار
t	۴۴۷۸/۷۶	۱	۴۴۷۸/۷۶	۲۴۱/۱۳	<۰/۰۰۰۱	معنادار
UV	۲۰۷۵/۸۶	۱	۲۰۷۵/۸۶	۱۱۱/۷۶	<۰/۰۰۰۱	معنادار
[Fe ²⁺]	۱۵۹/۸۰	۱	۱۵۹/۸۰	۸/۶۰	۰/۰۱۲۵	معنادار
[H ₂ O ₂]	۳۱۲/۴۳	۱	۳۱۲/۴۳	۱۶/۸۲	۰/۰۰۱۵	معنادار
t. UV	۲۸/۲۵	۱	۲۸/۲۵	۱/۵۲	۰/۲۴۱۱	غیر معنادار
t. [Fe ²⁺]	۰/۰۳	۱	۰/۰۳	۱/۷۴×۱۰ ^{-۱۰}	۰/۹۶۷۴	غیر معنادار
t. [H ₂ O ₂]	۶۶/۴۲	۱	۶۶/۴۲	۳/۵۸	۰/۰۸۳۰	غیر معنادار
UV. [Fe ²⁺]	۰/۱۲	۱	۰/۱۲	۶/۵۹×۱۰ ^{-۱۰}	۰/۹۳۶۶	غیر معنادار
UV. [H ₂ O ₂]	۱۱۲/۷۸	۱	۱۱۲/۷۸	۶/۰۷	۰/۰۲۹۸	معنادار
[Fe ²⁺][H ₂ O ₂]	۱۱۰/۵۷	۱	۱۱۰/۵۷	۵/۹۵	۰/۰۳۱۲	معنادار
t ²	۴۱۸/۱۵	۱	۴۱۸/۱۵	۲۲/۵۱	۰/۰۰۰۵	معنادار
UV ²	۵۸۱/۸۱	۱	۵۸۱/۸۱	۳۱/۳۲	۰/۰۰۰۱	معنادار
[Fe ²⁺] ²	۴۵۷/۰۳	۱	۴۵۷/۰۳	۲۴/۶۱	۰/۰۰۰۳	معنادار
[H ₂ O ₂] ²	۱۰۳۸/۱۹	۱	۱۰۳۸/۱۹	۵۵/۹۰	<۰/۰۰۰۱	معنادار
باقیمانده	۲۲۲/۸۹	۱۲	۱۸/۵۷			
عدم تطابق	۲۱۹/۸۰	۱۰	۲۱/۹۸	۱۴/۲۳	۰/۰۶۷۴	غیر معنادار
خطای خالص	۳/۰۹	۲	۱/۵۴			
مجموع	۸۹۰۱/۴۱	۲۶				

نسبت به فرآیند فنتون موفقیت بیش تری در حذف COD دارد. همچنین بیشینه مقدار حذف COD در توان لامپ UV بین ۱۵ تا ۳۰ W بدست آمده است (مقادیر حذف COD در توان‌های لامپ UV بین ۱۵ تا ۳۰ W تقریباً ثابت است). همچنین در مقدار مشخصی از غلظت Fe²⁺ (حدود مقدار متوسط این متغیر) مقدار حذف COD در حالت بیشینه خود قرار می‌گیرد. پیش‌تر دلیل بدست آمدن بیش‌ترین میزان حذف COD در این شرایط بیان شد.

شکل ۲- ه نمودار سه‌بعدی درصد حذف COD با استفاده از فرآیند UV/H₂O₂/Fe²⁺ بر حسب توان لامپ UV و غلظت هیدروژن پراکسید در مقادیر ثابت t=۹۰min و [Fe²⁺]= ۵۰mg/L را نشان می‌دهد. در این نمودار به وضوح مشخص است که در تمامی مقادیر متغیرهای عملیاتی، فرآیند فوتوفنتون در مقایسه با فرآیند فنتون موفق به حذف مقدار COD بالاتری می‌باشد. همچنین در مقدار مشخصی از غلظت H₂O₂ (حدود مقدار متوسط این متغیر) مقدار حذف COD در حالت بیشینه خود قرار می‌گیرد. پیش‌تر دلیل بدست آمدن بیش‌ترین میزان حذف COD در این شرایط بیان شد.

در نهایت در شکل ۲- و نمودار سه‌بعدی درصد حذف COD با استفاده از فرآیند UV/H₂O₂/Fe²⁺ بر حسب غلظت Fe²⁺ و غلظت

شکل ۲- ج نمودار سه‌بعدی درصد حذف COD با استفاده از فرآیند UV/H₂O₂/Fe²⁺ بر حسب زمان و غلظت هیدروژن پراکسید در مقادیر ثابت [Fe²⁺]=۵۰mg/L و UV=۱۵ W را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار مشخص است در تمامی مقادیر غلظت هیدروژن پراکسید با افزایش زمان مقدار حذف COD تا حدودی افزایش می‌یابد و بیشینه مقدار حذف COD محدوده زمان‌های حدود ۱۲۰ الی ۱۵۰ min بدست می‌آید. همچنین در مقدار مشخصی از غلظت هیدروژن پراکسید (حدود مقدار متوسط این متغیر) مقدار حذف COD در حالت بیشینه خود قرار می‌گیرد. دلیل کاهش حذف COD در غلظت بالای یون آهن (II) نسبت به مقادیر متوسط این پارامتر این است که، هیدروژن پراکسید در غلظت‌های بالا به عنوان مهار کننده رادیکال‌های آزاد عمل می‌کند، بنابراین بازده حذف COD کاهش می‌یابد [۳۵]. علاوه بر این، این روند ممکن است بر اساس تجزیه خودکار H₂O₂ به اکسیژن و آب و واکنش H₂O₂ با رادیکال‌های هیدروکسیل به جای مولکول‌های پساب باشد.

شکل ۲- د نمودار سه بعدی درصد حذف COD با استفاده از فرآیند UV/H₂O₂/Fe²⁺ بر حسب توان لامپ UV و غلظت Fe²⁺ در مقادیر ثابت [H₂O₂]= ۵۰۰ mg/L و t= ۹۰ min رسم شده است. در این نمودار به وضوح مشخص است که فرآیند فوتوفنتون

بررسی اثر کاتالیست های TiO_2 و Fe^{2+} در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به منظور حذف اکسیژن خواهی شیمیایی از پساب نساجی

پراکسید مقدار فرآورده های جانبی و نیز واکنش رادیکال های آزاد که عمدتاً حاصل از تجزیه H_2O_2 می باشند، افزایش می یابد و در نتیجه حذف COD با افزایش بیش از حد غلظت هیدروژن پراکسید کاهش می یابد [۳۲].

H_2O_2 در مقادیر ثابت $t=90\text{ min}$ و $UV=15\text{ W}$ رسم شده است. برای تمامی مقادیر غلظت Fe^{2+} مشاهده می شود که با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید از یک مقدار بیشتر، مقدار حذف COD کاهش می یابد. این رفتار را می توان به علت تشکیل فرآورده های جانبی توجیه کرد. در اثر گذشت زمان و افزایش غلظت هیدروژن

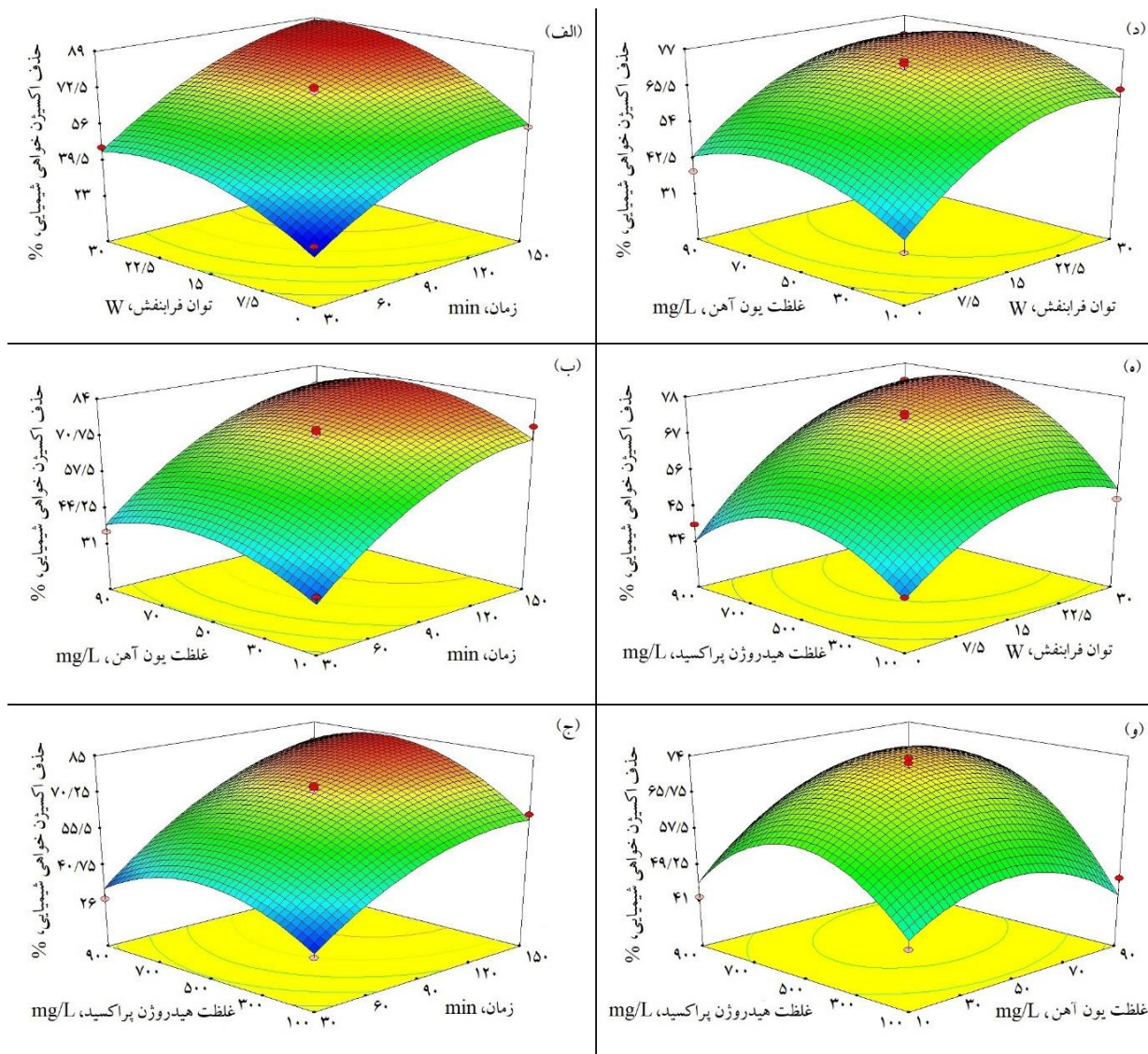
جدول ۵. ANOVA برای مدل مرتبه دوم درصد حذف COD در حضور کاتالیست تیتانیوم دی اکسید

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	p-value	سطح معناداری
مدل	۱۰۴۸۵/۳۶	۱۴	۷۴۸/۹۵	۲۱/۵۴	<۰/۰۰۰۱	معنادار
t	۵۰۸۱/۲۰	۱	۵۰۸۱/۲۰	۱۴۶/۱۵	<۰/۰۰۰۱	معنادار
UV	۲۷۸۰/۶۹	۱	۲۷۸۰/۶۹	۷۹/۹۸	<۰/۰۰۰۱	معنادار
[TiO ₂]	۷۲۹/۹۲	۱	۷۲۹/۹۲	۲۰/۹۹	۰/۰۰۰۶	معنادار
[H ₂ O ₂]	۱/۸۷×۳-۱۰	۱	۱/۸۷×۳-۱۰	۵/۳۹×۵-۱۰	۰/۹۹۴۳	غیر معنادار
t.UV	۱۵۱/۰۵	۱	۱۵۱/۰۵	۴/۳۴	۰/۰۵۹۲	معنادار
t.[TiO ₂]	۴۳/۲۳	۱	۴۳/۲۳	۱/۲۴	۰/۲۸۶۶	غیر معنادار
t.[H ₂ O ₂]	۰/۵۰	۱	۰/۵۰	۰/۰۱	۰/۹۰۶۱	غیر معنادار
UV.[TiO ₂]	۰/۰۲	۱	۰/۰۲	۴/۸۶×۴-۱۰	۰/۹۸۲۸	غیر معنادار
UV.[H ₂ O ₂]	۷/۸۷	۱	۷/۸۷	۰/۲۳	۰/۶۴۲۸	غیر معنادار
[TiO ₂].[H ₂ O ₂]	۹/۴۲	۱	۹/۴۲	۰/۲۷	۰/۶۱۲۱	غیر معنادار
t ²	۱۲۳۷/۱۵	۱	۱۲۳۷/۱۵	۳۵/۵۸	<۰/۰۰۰۱	معنادار
UV ²	۷۴۶/۱۳	۱	۷۴۶/۱۳	۲۱/۴۶	۰/۰۰۰۶	معنادار
[TiO ₂] ²	۷۱۰/۶۱	۱	۷۱۰/۶۱	۲۰/۴۴	۰/۰۰۰۷	معنادار
[H ₂ O ₂] ²	۴۹۶/۱۸	۱	۴۹۶/۱۸	۱۴/۲۷	۰/۰۰۲۶	معنادار
باقیمانده	۴۱۷/۲۰	۱۲	۳۴/۷۷			
عدم تطابق	۴۱۰/۴۹	۱۰	۴۱/۰۵	۱۲/۲۴	۰/۰۷۷۹	غیر معنادار
خطای خالص	۶/۷۱	۲	۳/۳۵			
مجموع	۱۰۹۰۲/۵۶	۲۶				

۳-۳- تعیین شرایط بهینه برای بدست آوردن مقدار بیشینه حذف COD

با توجه به نمودارهای موجود در شکل های ۲ و ۳، مقدار درصد حذف COD در شرایط مختلفی می تواند مقادیر بالایی داشته باشد. از آنجایی که توان UV با توجه به لامپ های استفاده شده فقط می تواند به طور ناپیوسته در مقادیر ۰، ۱۵ و ۳۰ W تنظیم شود؛ لذا با استفاده از نرم افزار Design Expert مقادیر بهینه سایر متغیرها (زمان، غلظت کاتالیست و غلظت هیدروژن پراکسید) با در نظر گرفتن این سه مقدار به صورت اعداد ثابت (۰، ۱۵ و ۳۰ W) جهت بیشینه کردن حذف COD به دست آمد. نتایج حاصل از بهینه سازی برای بیشینه کردن حذف COD در جدول ۶ آمده است.

همچنین نمودارهای شکل ۳ (۳-الف تا ۳-و) اثر متغیرهای مختلف بر درصد حذف COD با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/TiO_2$ را نشان می دهند. در هر نمودار اثر دو متغیر بر درصد حذف COD بررسی شده و دو متغیر دیگر در مقدار سطح متوسط خود به صورت ثابت نگه داشته می شوند (سطح متوسط متغیرها در جدول ۲ نشان داده شده است). همانطور که از نمودارهای شکل ۳ مشخص است، روند تغییرات درصد حذف COD با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/TiO_2$ بر حسب متغیرهای عملیاتی بسیار مشابه روند تغییرات درصد حذف COD با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ است (مشاهده شکل های ۲ و ۳). همچنین مشاهده می شود که مقادیر درصد حذف COD با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/TiO_2$ نسبت به فرآیند $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ به مراتب بالاتر است.



شکل ۲. نمودار سه بعدی حذف اکسیژن خواهی شیمیایی با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ بر حسب متغیرهای عملیاتی مختلف

۴- جمع بندی

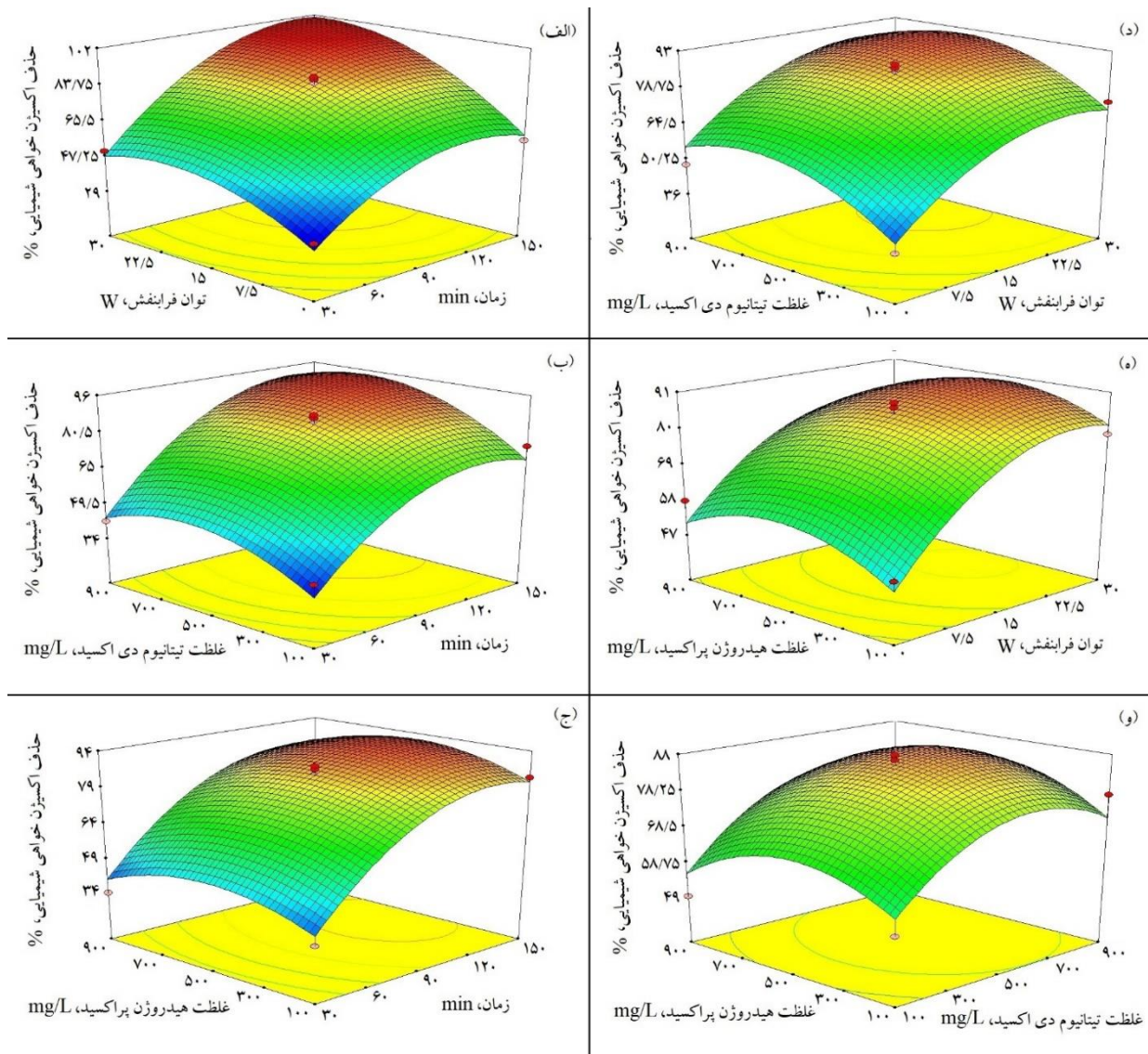
در این مطالعه از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته $UV/H_2O_2/TiO_2$ و $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ برای حذف COD پساب کارخانه نساجی استفاده شد. اثر متغیرهای مختلف زمان، توان لامپ فرابنفش، غلظت کاتالیست و غلظت هیدروژن پراکسید بر

روی حذف COD بررسی شد. نتایج حاصل از آزمایشها نشان داد که فرآیندها در حضور لامپ UV از پتانسیل بالاتری نسبت به حالتی که از آن استفاده نمی‌شود، برخوردار است. همچنین مشخص شد که فرآیند با کاتالیست TiO_2 بازدهی بسیار بالاتری در حذف COD نسبت به فرآیند با کاتالیست Fe^{2+} دارد.

جدول ۶. مقادیر متغیرهای عملیاتی در حالت بهینه و نتایج حذف COD از پساب نساجی

حذف COD، %	غلظت H_2O_2 ، mg/L	غلظت کاتالیست، mg/L	زمان، min	توان UV، W	فرآیند
۵۵/۹۹	۴۷۳	۴۹	۱۵۰	۰	$UV/H_2O_2/Fe^{2+}$
۸۴/۶۶	۶۷۶	۵۹	۱۴۷	۱۵	$UV/H_2O_2/Fe^{2+}$
۹۰/۲۰	۶۷۷	۵۰	۱۳۸	۳۰	$UV/H_2O_2/Fe^{2+}$
۶۴/۴۷	۵۴۶	۶۶۷	۱۲۱	۰	$UV/H_2O_2/TiO_2$
۹۵/۲۵	۵۲۰	۶۷۸	۱۳۴	۱۵	$UV/H_2O_2/TiO_2$
۹۹/۹۶	۷۱۰	۵۹۳	۱۴۸	۳۰	$UV/H_2O_2/TiO_2$

بررسی اثر کاتالیست‌های TiO_2 و Fe^{2+} در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به منظور حذف اکسیژن خواهی شیمیایی از پساب نساجی



شکل ۳. نمودار سه بعدی حذف اکسیژن خواهی شیمیایی با استفاده از فرآیند $UV/H_2O_2/TiO_2$ بر حسب متغیرهای عملیاتی مختلف

منابع

nano-organometallic compound in the presence of multi-walled carbon nanotubes” *Chemical Engineering Research and Design*, 112, 113-121.

[5] N. M. Mahmoodi (2015) “Surface modification of magnetic nanoparticle and dye removal from ternary systems”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 251-259.

[6] E. M. Öncü-Kaya, N. Şide, Ö. Gök, A. S. Özcan and A. Özcan (2017) “Evaluation on dye removal capability of didodecyldimethylammonium-bentonite from aqueous solutions” *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(8), 1211-1220.

[7] V. J. Garole, B. C. Choudhary, S. R. Tetgure, D. J. Garole and A. U. Borse (2018) “Detoxification of toxic dyes using biosynthesized iron nanoparticles by photo-Fenton processes”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(8), 1649-1656.

[8] Y. Liu, G. Zhang, S. Chong, N. Zhang, H. Chang, T. Huang and S. Fang (2017) “NiFe (C₂O₄)_x as a heterogeneous Fenton

[1] Y. Jiang, J. L. Gong, G. M. Zeng, X. M. Ou, Y. N. Chang, C. H. Deng, J. Zhang, H. Y. Liu and S. Y. Huang (2016) “Magnetic chitosan-graphene oxide composite for antimicrobial and dye removal applications”, *International journal of biological macromolecules*, 82, 702-710.

[2] M. Ahmad, A. R. A. Aziz, S. A. Mazari, A. G. Baloch and S. Nizamuddin (2020) “Photocatalytic degradation of methyl orange from wastewater using a newly developed Fe-Cu-Zn-ZSM-5 catalyst”, *Environmental Science and Pollution Research*, 27(21), 26239-26248.

[3] B. K. Nandi and S. Patel (2017) “Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation”, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2961-S2968.

[4] M. Arshadi, M. K. Abdolmaleki, F. Mousavinia, A. Khalafi-Nezhad, H. Firouzabadi and A. Gil (2016) “Degradation of methyl orange by heterogeneous Fenton-like oxidation on a

on TiO₂ photocatalysis”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(3-4), 229-238.

[23] M. R. D. Khaki, M. S. Shafeeyan, A. A. A. Raman and W. M. A. W. Daud (2018) “Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO₂/ZnO photocatalyst under visible light irradiation”, *Journal of Molecular Liquids*, 258, 354-365.

[24] E. K. Tetteh, E. Obotey Ezugbe, S. Rathilal and D. Asante-Sackey (2020) “TiO₂ Removal of COD and SO₄²⁻ from oil refinery wastewater using a photo-catalytic system-comparing TiO₂ and zeolite efficiencies”, *Water*, 12(1), 214.

[25] A. Talaiekhosani, M. R. Mosayebi, M. A. Fulazzaky, Z. Eskandari and R. Sanayee (2020) “Combination of TiO₂ microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater”, *Alexandria Engineering Journal*, 59(2), 549-563.

[26] L. Liu, D. He, F. Pan, R. Huang, H. Lin and X. Zhang (2020) “Comparative study on treatment of methylene blue dye wastewater by different internal electrolysis systems and COD removal kinetics, thermodynamics and mechanism”, *Chemosphere*, 238, 124671.

[27] N. T. T. Hoang, A. T. K. Tran, M. H. Hoang, T. T. H. Nguyen and X. T. Bui (2021) “Synergistic effect of TiO₂/chitosan/glycerol photocatalyst on color and COD removal from a dyeing and textile secondary effluent”, *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101255.

[28] K. P. Priyanka, N. A. Sabu, P. A. Sheena, S. Sreeja, and T. Varghese (2014) “Sol-Gel Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles”, *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 6(3), 257-262.

[29] American Public Health Association, & American Public Health Association (2005) “Standard methods for the examination of water and wastewater”, *American Water Works Association and Water Environment Federation, 21st ed.; American Public Health Association: Washington, DC, USA*.

[30] S. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brandao, and W. N. L. Dos Santos (2007) “Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods”, *Analytica Chimica Acta*, 597(2), 179-186.

[31] D. C. Montgomery (2017) “Design and analysis of experiments”, *John wiley & sons*.

[32] E. C. Çatakaya, and F. Şengül (2006) “Application of Box-Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H₂O₂ and UV/ H₂O₂ /Fe (II) process”, *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3), 201-207.

[33] M. J. Liou, M. C. Lu and J. N. Chen (2003) “Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes”, *Water Research*, 37(13), 3172-3179.

[34] I. Nitoi, T. Onescu and P. Oancea (2013) “Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-

catalyst for removal of methyl orange”, *Journal of Environmental Management*, 192, 150-155.

[9] A. Dalvand, R. Nabizadeh, M. R. Ganjali, M. Khoobi, S. Nazmara and A. H. Mahvi (2016) “Modeling of Reactive Blue 19 azo dye removal from colored textile wastewater using L-arginine-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles: Optimization, reusability, kinetic and equilibrium studies”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 404, 179-189.

[10] C. Li, T. Lou, X. Yan, Y. Z. Long, G. Cui and X. Wang (2018) “Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 768-774.

[11] A. Almasian, M. E. Olya, and N. M. Mahmoodi (2015) “Synthesis of polyacrylonitrile/polyamidoamine composite nanofibers using electrospinning technique and their dye removal capacity”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 119-128.

[12] V. K. Gupta (2009) “Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review”, *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342.

[13] R. G. Saratale, G. D. Saratale, J. S. Chang, and S. P. Govindwar (2011) “Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(1), 138-157.

[14] P. Rys, and H. Zollinger (1972) “Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes”, *Wiley-Interscience*, New York.

[15] M. Toch (1916) “The chemistry and technology of paints”, *D. Van Nostrand Company*.

[16] E. Neyens, and J. Baeyens (2003) “A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique”, *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 33-50.

[17] I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, and M. Panizza (2014) “Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review”, *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336-8367.

[18] C. P. Huang, C. Dong, and Z. Tang (1993) “Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment”, *Waste Management*, 13(5-7), 361-377.

[19] W. Z. Tang, and S. Tassos (1997) “Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent”, *Water Research*, 31(5), 1117-1125.

[20] M. Niaounakis, and C. P. Halvadakis (2006) “Olive processing waste management: literature review and patent survey”, *Elsevier*.

[21] M. L. Wang, and G. S. Prasad (2010) “Microwave assisted phase-transfer catalytic ethoxylation of p-chloronitrobenzene—A kinetic study”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(1), 81-85.

[22] U. Černigoj, U. L. Štangar, and P. Trebše (2007) “Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone

reactions in the treatment of tannery wastewaters”,
Chemosphere, 60(5), 644-655.

Fenton process”, *Journal of Industrial and Engineering
Chemistry*, 19(1), 305-309.

[35] S. G. Schrank, H. J. Jose, R. F. P. M. Moreira and H. F.
Schröder (2005) “Applicability of Fenton and H_2O_2/UV

Investigation of the effect of TiO_2 and Fe^{2+} catalysts in the advanced oxidation processes in order to remove the chemical oxygen demand from textile wastewater

Majid Mohadesi*, Emad Abedini, Maryam Mahdipناه

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah, Iran

ABSTRACT

By development of the industry, water pollution is increasing due to the addition of synthetic pollutants. Most of the synthetic pollutants in the wastewater of these industries include different types of dyes. Colored wastewater cause great environmental problems for humans, as they can cause serious damage to biological organisms and photosynthetic activities. Advanced oxidation process is an effective way to reduce the chemical oxygen demand of effluents and eliminate oxidizing organic and inorganic compounds in industrial wastewaters. In this study, the removal of chemical oxygen demand in the wastewater of the textile and dyeing plant of Jey Industrial Zone using UV/ H_2O_2 process in the presence of titanium dioxide and iron ion (II) catalysts was investigated. The results show that in the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ process, at time of 138min, the UV lamp power of 30W, the concentration of hydrogen peroxide of 677 mg/L, and the concentration of iron ion of 50mg/L, the maximum rate of removal of chemical oxygen demand was equal to 90.20%. While in the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ process, the highest rate of chemical oxygen demand removal was about 100% in time of 148min, the UV lamp power of 30W, the concentration of hydrogen peroxide of 710 mg/L, and the concentration of titanium dioxide of 593 mg/L.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: May 15, 2021

Received in revised form: August 27, 2021

Accepted: September 20, 2021

Key words:

Advanced oxidation process

Wastewater treatment

Textile industry

Chemical oxygen demand

* Corresponding author
m.mohadesi@kut.ac.ir