



بهینه‌سازی فرآیند الکتروپراکسون با بهره‌گیری از مدل آماری رویه پاسخ در رنگبری ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ از پساب ساختگی

جمال مهرعلی‌پور^۱، علی‌رضا دباری^۲، هادی رضایی وحیدیان^۳، محمدرضا سمرقندی^{۴*}، فائزه عزیزی^۲

۱- دانشجوی دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۶۶۵-۳۵۴

۲- دانشجوی کارشناسی، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران، صندوق پستی: ۴۱۷۱

۳- دانشجوی دکترای تخصصی شیمی، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

۴- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران، صندوق پستی: ۴۱۷۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۹/۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۶/۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۱۰/۳۰

چکیده

فرآیند الکتروپراکسون تلفیقی از فرآیند ازن‌زنی ساده و الکترولیز می‌باشد که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردد. هدف از این مطالعه، بهینه‌سازی فرآیند الکتروپراکسون با بهره‌گیری از مدل آماری رویه پاسخ در رنگبری ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ از پساب ساختگی بود. در این مطالعه از راکتور نیمه پیوسته مجهز به چهار الکترود گرافیت با ابعاد ۲×۱۰ سانتی‌متر استفاده شد. تاثیر عواملی مانند pH (۴-۲)، غلظت ازن ورودی ۱ gr/hr.l (۴-۲)، آمپر (۴-۲) و زمان واکنش (۱۵-۳۰ min) توسط مدل آماری رویه پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری غلظت ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با استفاده از دستگاه طیف‌سنج و اندازه‌گیری COD و TOC بر اساس روش‌های ارائه شده در مرجع آزمایشات آب و فاضلاب صورت گرفت. نتایج به دست آمده بیانگر کارایی مناسب این فرآیند در رنگبری و حذف COD و TOC می‌باشد. کارایی فرآیند در شرایط بهینه که شامل pH=۳٫۵، جریان الکتریکی برابر ۳٫۴ آمپر، دبی ازن ورودی برابر ۳٫۶۴ gr/hr.l، زمان واکنش برابر ۳۰ دقیقه در غلظت اولیه ماده رنگزا برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ۸۶٫۴۲ درصد به دست آمد. میزان کارایی فرآیند در حذف COD و TOC در مدت زمان ۶۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود رسید. فرآیند الکتروپراکسون به عنوان یکی از گزینه‌های فرآیندهای اکسایش پیشرفته، توانایی کاهش بار آلودگی صنایع حاوی مواد رنگزا را، دارد. واژه‌های کلیدی: فرآیند الکتروپراکسون، ماده رنگزای اسید نارنجی ۷، COD، TOC، مدل آماری رویه پاسخ، محیط‌های آبی.

Optimization of Electro-proxone Via Response Surface Statistical Model in Decolorization of Acid Orange 7 Dye from Synthetic Wastewater

J. MehrAlipour¹, A. R. Dayari², H. Rezayi Vahidian³, M. R. Samarghandi^{4*}, F. Azizi²

¹ Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, P.O. Box: 14665-354, Tehran, Iran

² Research Committee(SRC), Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Science, P.O. Box: 4171, Hamadan, Iran,

³ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box: 15875-1774, Tehran, Iran

⁴ Department of Environmental Health Engineering and Research Center for Health Science, Faculty of Health, University of Medical Science Hamadan, P.O. Box: 4171, Hamadan, Iran.

Received: 30-11-2015

Accepted: 27-08-2016

Available online: 19-01-2017

Abstract

Electro-proxone process is combination of ozonation process and electrolysis that to produce the hydroxyl radical. The aim of this study was to optimization of Electro-proxone process via response surface statistical model in decolonization of Acid Orange 7 dye from synthetic wastewater. In this study was used semi-batch reactor via four graphite electrodes by 2×10 cm dimension. The effect of pH (2-4), concentration of ozone gas (2-4 gr/hr.L), direct electric current (2-4 A), reaction time (15-30 min) parameters via response surface statistical model was investigated. Measuring of Acid Orange 7 dye with DR6000 and measuring of COD and TOC according to methods that presented in standard methods for the examination of water and wastewater book. The results indicates proper performance of this process in decolonization of dye and COD and TOC removal. Performance of process in optimum condition is pH=3/50, direct electric current=3/4A, concentration of ozone gas is 3/64 gr/hr.L and reaction time is 30 minute in 100 mg/L initial concentration of dye. In this condition efficiency of process obtained 86/42%. The process efficiency in COD and TOC removal in 60 minute to the maximum amount reached. The Electro-proxone process as a choices of advance oxidation process have good ability to decrease of dye industrial pollutants. J. Color Sci. Tech. 10(2017), 247-258©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Electroxone process, Acid Orange 7 dye, Response surface methodology, COD, TOC, Aqueous.

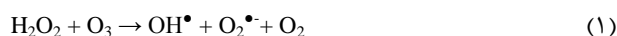
۱- مقدمه

مزایای بسیار زیاد، به دلیل اضافه نمودن دستی هیدروژن پراکساید دارای ایراداتی همچون خطر بالای این ترکیب بسیار فعال در حین حمل و نقل و بهره‌برداری می‌باشد. بدین منظور از روش نوین الکتروپراکسون که می‌تواند از طریق فرآیند الکتروشیمیایی و ازن‌زنی، در محل هیدروژن پراکساید و به دنبال آن رادیکال اکسیدکننده هیدروکسیل تولید کند، استفاده شد [۱۸]. در فرآیند الکتروپراکسون گاز ازن با استفاده از ژنراتور تولید گاز ازن از مولکول اکسیژن تولید می‌شود. الکترودهای گرافیت مورد استفاده در بخش کاتد می‌توانند به صورت الکتریکی اکسیژن را به هیدروژن پراکساید و مشتقات آن تبدیل نمایند (رابطه ۲ و ۳) [۱۹].



سپس هیدروژن پراکساید تولید شده به صورت الکتریکی با ازن موجود در محفظه واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌نماید [۱۶]. از جمله مزایای الکتروپراکسون می‌توان به تولید الکتریکی هیدروژن پراکساید بصورت کنترل شده و عدم نیاز به هیدروژن پراکساید، راهبری ساده و قابل کنترل، عدم نیاز تنظیم pH اشاره نمود. در نهایت هیچگونه لجنی تولید نمی‌کند و فرآیندی امیدوارکننده و دوست‌دار محیط‌زیست می‌باشد [۱۷]. مدل آماری رویه پاسخ (RSM)، برای بهینه‌سازی متغیرهای فرآیندی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با بکارگیری این مدل آماری، امکان محاسبه روابط و تاثیرگذاری متغیرها بر روی همدیگر در طی فرآیند آزمایش با تعداد آزمایشات کمتری امکان‌پذیر است. RSM مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای مدل‌سازی و آنالیز با استفاده از چندین متغیر دخیل در هر فرآیند است که به طور سودمندی باعث بهینه‌سازی فرآیند می‌شود [۲۰]. RSM، شاخه مهمی از طراحی آزمایشات است که روش‌شناسی مهمی در توسعه روش‌های جدید، بهینه‌سازی کارایی فرآیند و بهبود طراحی و فرمولاسیون محصولات است. وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ کارایی فرآیند الکتروپراکسون در تجزیه آلاینده‌های آلی مقاوم در شیرابه محل دفن را مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه، در مدت زمان چهار ساعت واکنش، فرآیند الکتروپراکسون توانست ۸۷ درصد از کل TOC را حذف نماید. درحالی که در فرآیند ازن‌زنی ساده و پراکسون و الکتروفنتون تنها ۴۵، ۶۵ و ۷۱ درصد از TOC در شرایط مشابه حذف شد. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند الکتروپراکسون روش مناسب به عنوان روشی جایگزین برای فرآیندهای اکسایش پیشرفته می‌باشد [۱۷]. در مطالعه‌ای توسط توگبا اولمز و همکارانش در سال ۲۰۰۹ بهینه‌سازی فرآیند انعقاد الکتروشیمیایی در حذف کروم شش ظرفیتی با مدل آماری RSM مورد مطالعه قرار گرفت. طراحی مراحل

مواد رنگزا دارای ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی، سرطان‌زا (به دلیل دارا بودن حلقه‌های بنزن)، جهش‌زا و غیرقابل تجزیه زیستی می‌باشند که با ورود به محیط‌زیست اثرات سویی در آن ایجاد می‌کنند [۱]. فاضلاب‌های رنگی با ورود به محیط‌زیست باعث برهم‌زدن جنبه‌های زیباشناختی و محیط زیست می‌گردند [۲]. حضور مواد رنگزای آلی در فاضلاب صنایع مختلف مانند صنایع نساجی، در صورت عدم تصفیه مناسب باعث آلوده شدن و کاهش کیفیت منابع آب می‌شوند [۳]. مواد رنگزا به دلیل قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی بسیار کم، در عملیات تصفیه زیستی ایجاد اختلال می‌نماید. نیتروژن و فسفر مواد رنگزا باعث مشکل اوتروفیکاسیون در آب‌های پذیرنده می‌شوند. بیشتر مواد رنگزا در مقابل نور و گرما پایدار می‌باشند از طرفی فناوری که این‌گونه مواد رنگزا را در مقابل مواد سفیدکننده، نور خورشید و اکسایش پایدار می‌کند، باعث مقاوم شدن آنها در سیستم‌های متداول تصفیه فاضلاب می‌گردند [۴-۶]. از مواد رنگزایی که کاربرد زیادی دارد می‌توان به ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ یا فرمول شیمیایی (C₁₆H₁₁N₂NaO₄S) [۷] اشاره کرد. این ماده رنگزا به‌عنوان ترکیب دی‌آزو شناخته می‌شود که دارای گروه آزو در ساختار شیمیایی خود می‌باشد [۸]. فرآیندهای اکسایش پیشرفته بر مبنای تولید رادیکال‌های اکسیدکننده با پتانسیل اکسایش و احیای بالا می‌باشند. یکی از فرآیندهای AOPs فرآیند ازن‌زنی است. در بسیاری از موارد ازن بکار برده شده به تنهایی نمی‌تواند ترکیبات آلی را کاملاً اکسید کرده و باعث معدنی شدن آنها شود [۹-۱۲] و باعث تولید مواد حدواسط سمی و خطرناک می‌شود بنابراین از فرآیندهای ترکیبی مانند استفاده توأم از ازن و هیدروژن پراکساید [۱۳]، ازن و پرتو فرابنفش [۱۴] فرآیند ازن‌زنی توأم با فرآیند فنتون و فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری [۱۵] در حذف آلاینده‌های مختلف و افزایش معدنی‌سازی ترکیبات آلی استفاده می‌شود که باعث تولید رادیکال اکسید کننده هیدروکسید (OH[•]) می‌شود. فرآیند توأم ازن و هیدروژن پراکساید (پراکسون) باعث افزایش سرعت تجزیه مولکول ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردد. کاربرد هم‌زمان این دو ماده باعث افزایش فوق‌العاده هم‌افزایی در معدنی‌سازی ترکیبات آلی می‌شود. این خاصیت به دلیل واکنش مولکول ازن با هیدروژن پراکساید و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد که اکسید کننده بسیار قوی‌تری نسبت به مولکول ازن می‌باشد (رابطه ۱) [۱۶].



از ویژگی‌های فرآیند پراکسون می‌توان به قابلیت بالا در اکسایش و معدنی‌سازی ترکیبات آلی مقاوم اشاره نمود. همچنین عدم تولید ترکیبات حد واسط و ترکیبات جانبی خطرناکی و محصولات نهایی این فرآیند آب و اکسیژن می‌باشد [۱۷]. فرآیند پراکسون در کنار

ارایه شده است. در این مطالعه با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7.0.1 جهت تعیین تعداد آزمایش‌ها، مقادیر و محدوده متغیرها و در نهایت آنالیز داده‌های به دست آمده پس از انجام فرآیند، مورد استفاده قرار گرفت. طراحی آزمایش‌ها با استفاده از طراحی ترکیبی مرکزی^۱ (CCD) صورت گرفت. متغیرهای اصلی تاثیرگذار بر فرآیند شامل pH اولیه محیط در محدوده (۲-۴)، میزان جریان الکتریکی (۲-۴ آمپر)، غلظت گاز ازن (۲-۴ گرم بر لیتر در ساعت)، زمان انجام واکنش (۱۵-۳۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی مراحل آزمایش از سولفات سدیم ۰.۵ میلی‌گرم در لیتر جهت ایجاد هدایت الکتریکی استفاده شد. جدول ۱ خلاصه‌ای از طراحی آزمایش را ارائه می‌دهد. غلظت ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ براساس مطالعات پیشین در طول موج ۴۸۲ نانومتر [۲۱] و با استفاده از دستگاه DR6000 ساخت شرکت HACH و میزان مقادیر COD براساس روش Close با استفاده از دستگاه COD VARIO ساخت آکوالیتیک آلمان و TOC نمونه در شرایط بهینه توسط دستگاه TOC آنالیزر شرکت شیمادزو ژاپن سری TOC-L بر اساس روش‌های ارایه شده در مرجع آزمایشات آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد [۲۲]. در نهایت میزان کارایی فرآیند در حذف ماده رنگزا، TOC و COD با استفاده از رابطه شماره ۴ به دست آمد.

$$E = (C_0 - C_e / C_0) \times 100 \quad (4)$$

در این رابطه، C_0 : غلظت اولیه آلاینده (mg/l)، C_e : غلظت باقی‌مانده آلاینده (mg/l)، E: کارایی حذف (%) است.

1- Central Composite Design

آزمایش بر اساس طراحی ترکیبی مرکزی جهت بهینه‌سازی فرآیند و بررسی تاثیر رابطه بین متغیرهای فرآیند صورت گرفت [۲۰]. هدف از این مطالعه، بهینه‌سازی فرآیند الکتروپراکسون با بهره‌گیری از مدل آماری رویه پاسخ در رنگبری ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ از پساب ساختگی بود.

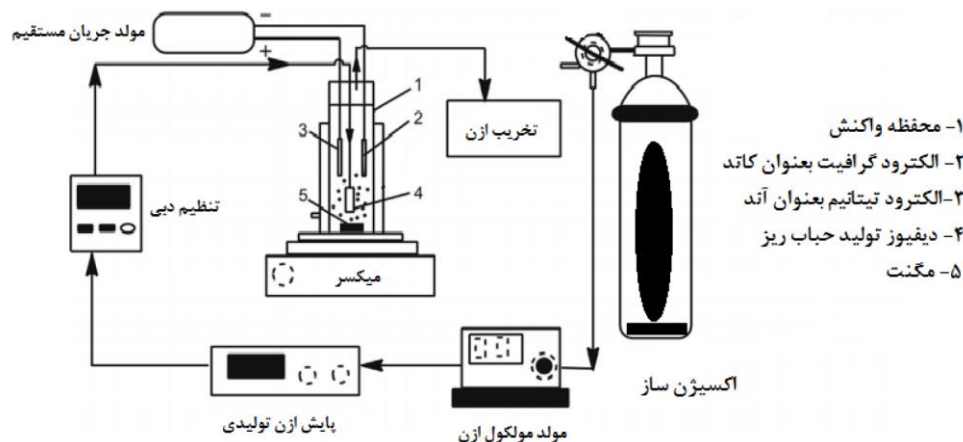
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پودر ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با درجه خلوص ۹۹.۶ درصد از شرکت رنگ الوان همدان، ویال اندازه‌گیری COD از شرکت HACH و سایر مواد شیمیایی مانند اسید تری فتالیک، اگزالیک تیتانیم پتاس، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم و سولفات سدیم از شرکت‌های مرک و سیگما آلدریج تهیه شد.

۲-۲- روش کار

این مطالعه، یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی بود که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. وسایل مورد استفاده شامل pH متر دیجیتال مدل Sensoal ساخت شرکت HACH، هم‌زن، اکسیژن‌ساز مدل پورسا ساخت کشور فرانسه، دستگاه مولد گاز ازن ساخت شرکت ARDA کشور فرانسه با توان تولید ازن تا ۵ گرم بر ساعت در لیتر، مولد جریان الکتریکی مستقیم با توان تولید جریان تا ۵ آمپر مدل P405 ساخت شرکت ADAC چین و گاز شوی یک لیتری ساخت شرکت DURAN آلمان که در زیر هود با تهویه مناسب مورد بهره برداری قرار گرفت. تصویر شمایی پایلوت مورد استفاده در شکل ۱



شکل ۱: تصویر شمایی پایلوت مورد استفاده در فرآیند الکتروپراکسون.

جدول ۱: خلاصه طراحی آزمایش براساس طراحی ترکیبی مرکزی مدل آماری رویه پاسخ در فرآیند الکتروپراکسون.

متغیرها	واحد	نوع پارامتر	کمترین مقدار هر پارامتر	بالاترین مقدار پارامتر	میانگین	میزان انحراف
pH	-	عددی	۲	۴	۳	۰,۸۹۴
جریان الکتریسته مستقیم	آمپر	عددی	۱,۵	۳	۲,۲۵	۰,۶۷۱
غلظت ازن ورودی	گرم در لیتر در ساعت	عددی	۱,۵	۳	۲,۲۵	۰,۶۷۱
زمان واکنش	دقیقه	عددی	۲۰	۴۰	۳۰	۸,۹۴

سیستم شامل چهار ترم اثرات تک جزیی یا خطی (pH، جریان الکتریکی، غلظت گاز ازن، مدت زمان واکنش)، شش ترم مربوط به اثرات دوگانه یا برهم کنشی و چهار ترم مربوط به اثرات انحنای درجه دوم در حضور غلظت ثابتی از ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ (۱۰۰ میلی گرم در لیتر) است. همچنین میزان "F-value" برابر ۲۸,۱۸ برای "فقدان انطباق"^۱، نشانگر این است که نقص در برازش داده‌ها توسط مدل، نسبت به خطای خالص دارای اهمیت می‌باشد. مقدار مجموع مربعات $R^2=0,76$ نشان می‌دهد که مدل دارای دقت قابل قبولی می‌باشد. از طرف دیگر مقدار مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده^۲ برابر با ۰,۶۴، در توافق منطقی با مقدار مجذور مربعات فواصل تنظیم شده برابر با ۰,۶۷ می‌باشد. همچنین دقت مناسب^۳ نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگ‌تر از ۴ قابل قبول است که در این مورد برابر ۱۱,۰۱ بوده که مقدار مطلوبی است. پس از تحلیل‌های آماری مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دوم برحسب متغیرهای واقعی توسط نرم‌افزار ارائه شد که در رابطه ۵ نشان داده شده است. این رابطه ریاضی میزان حذف ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ در اثر عملکرد فرآیند الکتروپراکسون در مدت زمان ۳۰ دقیقه را به صورت تابعی از مقدار متغیرهای عملیاتی مختلف ارائه می‌کند.

- 1- Lack-of-fit
- 2- Predicted R-squared
- 3- Adequate Precision

۲-۲-۱- تعیین میزان تولید هیدروژن پراکساید و رادیکال هیدروکسیل

تولید هیدروژن پراکساید و رادیکال هیدروکسیل در فرآیند الکتروپراکسون در محلول حاوی ۰,۵ میلی گرم در لیتر سولفات سدیم تعیین مقدار شد. برای به دست آوردن غلظت هیدروژن پراکساید از روش اگزالیک تیتانیم (IV) پتاسیم [۲۳] و اندازه‌گیری میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی براساس روش به دام انداختن اسید تری فتالیک و تولید ترکیب فلوریناس هیدروکسی تری فتالیک اسید صورت گرفت [۲۴].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمایشات طراحی شده با روش CCD

پس از طراحی تعداد و مقادیر متغیرها، نتایج حاصل از مطالعات در جدول ۲ ارائه شده است. براساس نتایج به دست آمده، بازده فرآیند الکتروپراکسون در حذف ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با توجه به تغییرات ایجاد شده در شرایط تجربی از ۵۵ تا ۹۱ درصد متغیر می‌باشد. به منظور یافتن بهترین مدل، پس از بررسی و ارزیابی نقص برازش و آنالیز واریانس مربوط به مدل‌های مختلف، یک مدل درجه دوم توسط نرم‌افزار برای توصیف فرآیند پیشنهاد شد. مدل پیشنهادی توسط آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوطه در جدول ۳ نشان داده شده است.

مقدار "F-value" برابر ۷,۳۷ و مقدار "P-value" ۰,۰۰۱۱ برای مدل به دست آمد، که نشان می‌دهد مدل برای شبیه‌سازی مقدار تجزیه ماده رنگزا دارای اهمیت می‌باشد. مدل ارائه شده برای این

جدول ۲: نتایج آزمایشات طراحی شده با روش CCD در رنگبری ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با فرآیند الکتروپراکسون.

کارایی فرآیند (%)	متغیرها				مراحل آزمایش
	زمان واکنش (min)	غلظت ازن ورودی (g/l.hr)	جریان الکتریکی مستقیم (A)	pH	
۷۵	۳۰	۲	۴	۴	۱
۷۹	۲۲,۵	۴	۴	۳	۲
۷۹	۲۲,۵	۴	۴	۴	۳
۵۵	۱۵	۴	۲	۴	۴
۶۰	۱۵	۴	۴	۲	۵
۷۰	۷,۵	۴	۴	۴	۶
۹۱	۳۷,۵	۴	۴	۴	۷
۶۲	۱۵	۲	۴	۴	۸
۷۳	۳۰	۴	۴	۲	۹
۵۷	۱۵	۲	۲	۲	۱۰
۶۹	۱۵	۲	۴	۲	۱۱
۸۳	۲۲,۵	۴	۴	۴	۱۲
۷۸	۳۰	۲	۲	۴	۱۳
۸۰	۳۰	۴	۴	۴	۱۴
۷۶	۲۲,۵	۴	۴	۱	۱۵
۷۰	۲۲,۵	۱	۴	۴	۱۶
۸۰	۲۲,۵	۴	۴	۵	۱۷
۸۳	۲۲,۵	۴	۴	۴	۱۸
۸۳	۲۲,۵	۴	۴	۴	۱۹
۸۳	۲۲,۵	۴	۴	۴	۲۰
۷۰	۱۵	۴	۴	۴	۲۱
۶۴	۳۰	۲	۴	۲	۲۲
۶۵	۳۰	۲	۲	۲	۲۳
۷۳	۳۰	۴	۲	۴	۲۴
۶۴	۱۵	۲	۲	۴	۲۵
۶۰	۱۵	۴	۲	۲	۲۶
۸۹	۲۲,۵	۵	۴	۴	۲۷
۸۲	۲۲,۵	۴	۱	۴	۲۸
۷۳	۳۰	۴	۲	۲	۲۹
۸۸	۲۲,۵	۴	۵	۴	۳۰

جدول ۳: نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم در رنگبری ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با فرآیند الکتروپراکسون.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	VFeue-F	p-vFeue Prob > F	
Model	۱۵۵۹,۲۲	۱۴	۱۱۱,۳۷	۷,۳۷	۰,۰۰۱۱	significant
A:pH	۸۰,۶۷	۱	۸۰,۶۷	۰,۹۹	۰,۳۳۵۸	
B: Current	۶۶,۶۷	۱	۶۶,۶۷	۰,۸۲	۰,۳۸۰۳	-
C: CIP	۹۶,۰۰	۱	۹۶,۰۰	۱,۱۸	۰,۲۹۵۱	-
D: time	۶۶۱,۵۰	۱	۶۶۱,۵۰	۸,۱۱	۰,۰۱۲۲	-
AB	۲,۲۵	۱	۲,۲۵	۰,۰۲۸	۰,۸۷۰۳	-
AC	۹,۰۰	۱	۹,۰۰	۰,۱۱	۰,۷۴۴۴	-
AD	۴۲,۲۵	۱	۴۲,۲۵	۰,۵۲	۰,۴۸۲۸	-
BC	۱۶,۰۰	۱	۱۶,۰۰	۰,۲۰	۰,۶۶۴۲	-
BD	۳۰,۲۵	۱	۳۰,۲۵	۰,۳۷	۰,۵۵۱۷	-
CD	۳۶,۰۰	۱	۳۶,۰۰	۰,۴۴	۰,۵۱۶۶	-
A^2	۲۷۱,۴۴	۱	۲۷۱,۴۴	۳,۳۳	۰,۰۸۸۱	-
B^2	۵۳,۴۴	۱	۵۳,۴۴	۰,۶۶	۰,۴۳۰۹	-
C^2	۲۱۰,۵۸	۱	۲۱۰,۵۸	۲,۵۸	۰,۱۲۹۰	-
D^2	۱۷۴,۳۰	۱	۱۷۴,۳۰	۲,۱۴	۰,۱۶۴۴	-
ResiduFe	۱۲۲۳,۵۸	۱۵	۸۱,۵۷	-	-	-
Lack of Fit	۱۲۰۲,۲۵	۱۰	۱۲۰,۲۲	۲۸,۱۸	۰,۰۰۰۹	significant
Pure Error	۲۱,۳۳	۵	۴,۲۷	-	-	-
Cor TotFe	۲۷۸۲,۸۰	۲۹	-	-	-	-

$$R1 = 81.67 + (1.83 \times A) + (1.67 \times B) + (2.00 \times C) + (5.25 \times D) + (0.38 \times A \times B) - (0.75 \times A \times C) + (1.63 \times A \times D) + (1.00 \times B \times C) - (1.37 \times B \times D) + (1.50 \times C \times D) - (3.15 \times A^2) - (1.40 \times B^2) - (2.77 \times C^2) - (2.52 \times D^2)$$

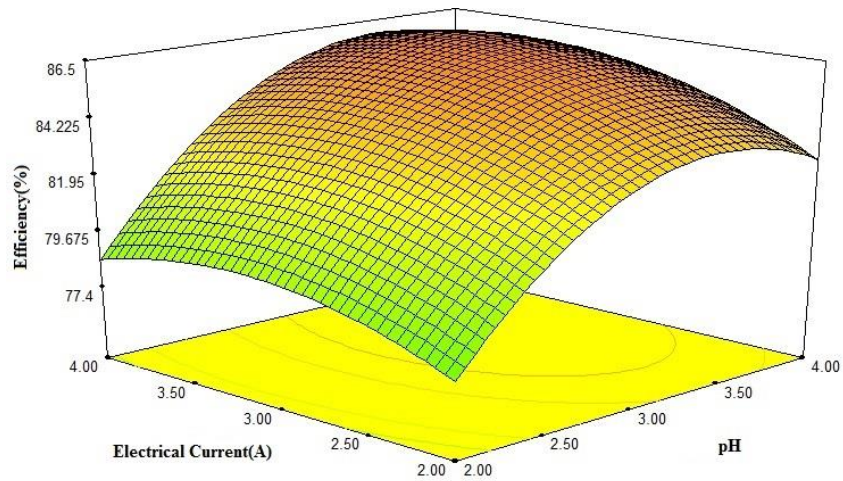
جریان الکتریکی مستقیم تاثیرگذاری نسبی کمتری دارد. بدین صورت که با افزایش مقدار جریان الکتریکی، کارایی فرآیند به صورت اندکی افزایش پیدا می‌کند.

در شکل ۳ متغیرهای pH محیط و غلظت گاز ازن ورودی به راکتور متغیرهای انتخابی هستند. تصویر بیانگر مشابه بودن تاثیر این دو متغیر در مقابل یکدیگر است. ابتدا افزایش کارایی، با افزایش مقادیر متغیرهای دارای شیب تند است و به مرور این افزایش کاهش یافته تا اینکه به حالت ثابت برسد.

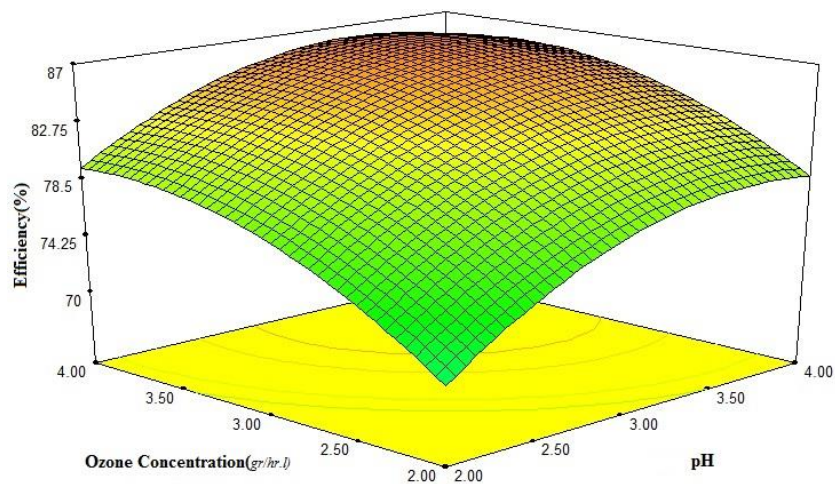
در شکل ۴، pH محیط و زمان واکنش، متغیرهای انتخابی هستند که زمان واکنش، تاثیرگذاری بیشتری نسبت به pH محیط دارد چون تغییرات کارایی فرآیند در طی تغییرات زمان واکنش بسیار محسوس‌تر از تغییرات pH محیط می‌باشد.

۳-۲. نحوه اثر متغیرها در حذف ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ در فرآیند الکتروپراکسون

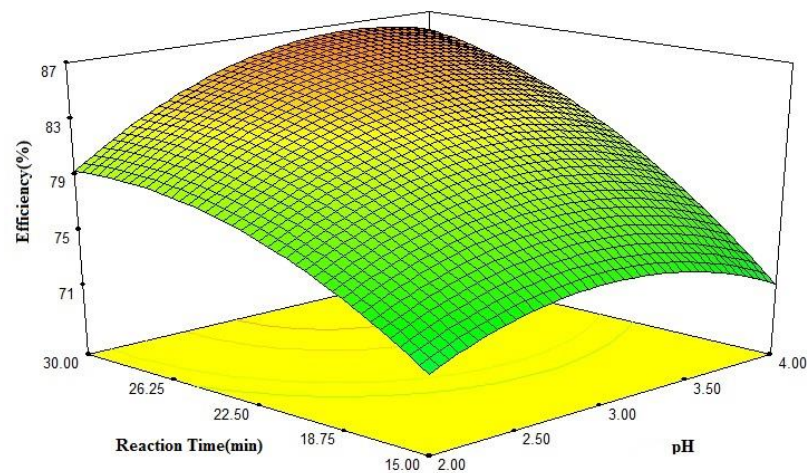
به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ، نمودارهای سه بعدی بر اساس تابع چند جمله‌ای مدل تهیه گردید. تصویر ۲ تا ۴ نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی مربوط به بازده حذف ماده رنگزا به صورت تابعی از pH اولیه محیط، جریان الکتریکی مستقیم، غلظت ازن ورودی و زمان واکنش را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، دو متغیر pH محیط و جریان الکتریکی مستقیم به عنوان متغیرهای انتخابی هستند که در محدوده تعریف شده، تاثیر pH محیط نسبت به جریان الکتریکی دارای تاثیرگذاری بیشتری بر کارایی فرآیند است و با تغییر pH محیط، فرآیند ابتدا افزایش یافته و در ادامه کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۲: تصویر سه‌بعدی مربوط به بازده حذف ماده رنگزای اسید نارنجی (۷ pH اولیه محیط و جریان الکتریکی مستقیم).



شکل ۳: تصویر سه‌بعدی مربوط به بازده حذف ماده رنگزای اسید نارنجی (۷ pH اولیه محیط و غلظت اولیه ازن).

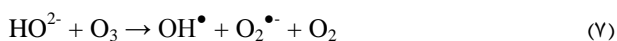


شکل ۴: تصویر سه‌بعدی مربوط به بازده حذف ماده رنگزای اسید نارنجی (۷ pH محیط و زمان واکنش).

۳-۳- بهینه‌سازی مدل

بهینه‌سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرآیند حذف ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ براساس تابع مطلوبیت توسط نرم‌افزار انجام شد. به این منظور در نرم‌افزار شرایط بهینه‌سازی مربوط به هر متغیر و پاسخ‌ها و میزان اهمیت هر یک از آنها تعیین شد. همه متغیرها در محدوده مربوط به طراحی تنظیم شدند. همچنین بازده حذف در مقدار مطلوب ۸۶,۴۲ درصد تنظیم شد. در این شرایط، به ازای غلظت اولیه ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۳,۵، جریان مستقیم الکتریکی برابر ۳,۴ آمپر، میزان غلظت گاز ازن ورودی برابر ۳,۶۳ گرم در لیتر در ساعت و زمان واکنش برابر ۳۰ دقیقه توسط مدل پیش‌بینی شد. در بسیاری از مطالعات صورت گرفته با استفاده از فرآیندهای مختلف به دلیل انجام مطالعه کلاسیک و عدم بهره‌گیری از مدل آماری یک شکاف در مطالعات به وجود می‌آید و آن عدم تعیین رابطه و اثرات متقابل متغیرهای مورد بررسی است. جهت پرکردن این شکاف از مدل آماری و محاسبات ریاضی استفاده می‌شود. از ویژگی‌های برتر این مدل آماری می‌توان به کاهش بسیار زیاد در تعداد نمونه‌های آزمایشگاهی که منجر به کاهش هزینه‌های اقتصادی و زمانی می‌شود، اشاره نمود. از ویژگی‌های جذاب کار با این مدل آماری ارایه نمودن گراف‌های سه‌بعدی، منحنی‌های برجسته و طیف گسترده‌ای از تصاویر گرافیکی می‌باشد. یافتن شرایط بهینه آزمایش توسط آنالیز واریانس ANOVA و مدل‌سازی و ارایه یک شبیه‌سازی و پیش‌بینی دقیق نیز از جمله مزایای این مدل آماری می‌باشد. در مطالعه حاضر چهار متغیر زمان واکنش، غلظت گاز ازن، جریان الکتریکی و pH اولیه محیط به عنوان متغیرهای اصلی تاثیرگذار بر فرآیند تشخیص داده شد. بنابراین بهینه‌سازی مقادیر صورت گرفت و اطلاعات مربوط به بهینه‌سازی تجزیه ماده رنگزا ارایه شد. در این مطالعه طراحی ترکیبی مرکزی جهت طراحی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. این روش به شکل معادله درجه دوم، فاکتورهای تاثیرگذار بر فرآیند، مورد مطالعه قرار گرفت [۲۵]. شاوو و همکارانش در سال ۲۰۱۲ طی مطالعه‌ای تحت عنوان بهینه‌سازی حذف آلاینده فنل از محیط‌های آبی با استفاده از مدل آماری رویه پاسخ در راکتور چرخشی، بهینه‌سازی عوامل دخیل در فرآیند را انجام دادند. در این مطالعه عواملی مانند سرعت بازگردش، سرعت ورود پساب به راکتور، مقدار ذرات آهن و جریان دبی ورودی ازن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که کارایی فرآیند در شرایط بهینه تحت تاثیر این عوامل هستند [۲۶]. از پارامتر تاثیرگذار بر فرآیندهای اکسایش پیشرفته، pH محیط است. سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط بستگی دارد و به صورت مستقیم یا غیرمستقیم بر فرآیند تاثیرگذار است. در فرآیندهای AOP_s تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های اکسیدکننده بر میزان اکسایش تاثیرگذار است [۲۷]. در فرآیند الکتروپراکسون در ابتدای

فرآیند، pH محیط طبق واکنش‌های صورت گرفته در محیط و تولید یون هیدروژن در سطح الکتروکاتد به سمت pH بسیار اسیدی پیش می‌رود بنابراین برای تعیین تاثیر pH محیط همواره در طی فرآیند هیدروکسید سدیم به محیط اضافه شد تا pH در نقطه مورد نظر ثابت شود. نتایج بیانگر نزدیک بودن کارایی فرآیند در تجزیه ماده رنگزا در محدوده pH انتخابی بود. اما با افزایش pH در محیط فرآیند، کارایی کاهش یافت. طبق مطالعات صورت گرفته در فرآیند ازن زنی متداول، با افزایش pH محیط به محدوده قلیایی، مولکول ازن با یون هیدروکسیل در محیط واکنش داده و تولید ترکیب HO₂⁻ می‌نماید (رابطه ۶). سپس این ترکیب با مولکول ازن واکنش داده و باعث تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردد (رابطه ۷) [۲۸]. اما در فرآیند الکتروپراکسون به دلیل تولید الکتروشیمیایی H₂O₂/HO₂⁻، تشکیل HO₂⁻ از واکنش بین یون هیدروکسیل با مولکول ازن به عنوان یک واکنش جانبی محسوب می‌شود که باعث کاهش غلظت ازن محلول در محیط واکنش شده و میزان واکنش با H₂O₂ و HO₂⁻ کاهش می‌یابد و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل کمتری تولید می‌شود. از سویی دیگر به دلیل کاهش ازن محلول و افزایش میزان HO₂⁻ نسبت به ازن در محیط، HO₂⁻ به عنوان رادیکال اسکاونجر عمل کرده و با آلاینده در مصرف رادیکال هیدروکسیل رقابت می‌نماید (رابطه ۸) [۲۹]. طبق مطالعات صورت گرفته توسط وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ بر روی حذف TOC حاصل از ماده رنگزای اسیدی مشخص شد که کارایی فرآیند الکتروپراکسون در pH ۳ و ۷ بالاتر از pH ۱۰ می‌باشد و در این pHها کارایی حذف TOC به ترتیب ۹۷، ۹۳ و ۷۷ درصد می‌باشد [۱۶]. همچنین مطالعه ژانوزین و همکارانش در سال ۲۰۱۳ بر روی تثبیت شیرابه زباله بیانگر تاثیرگذاری pH بر کارایی فرآیند و هم‌خوانی نتایج مطالعه با این مطالعه دارد [۱۷].



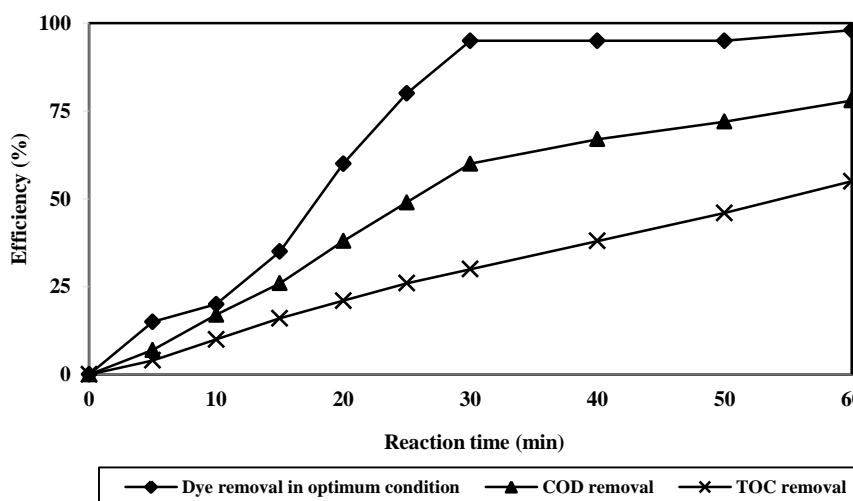
طبق نتایج، با افزایش میزان جریان الکتریکی ورودی به محفظه واکنش، کارایی فرآیند افزایش یافت. دلیل این امر به افزایش تولید الکتریکی H₂O₂ در سطح الکتروکاتد بر می‌گردد و در ادامه میزان رادیکال هیدروکسیل بیشتری از واکنش بین ازن و H₂O₂ تولید می‌شود. نکته‌ای که قابل توجه است این است که میزان تولید الکتریکی هیدروژن پراکسید با افزایش جریان الکتریکی سرعت کمتری پیدا می‌کند. دلیل این امر را می‌توان اینگونه توصیف نمود که میزان توانایی واکنش بین پراکسید هیدروژن و گاز ازن به دلیل محدودیت میزان انحلال گاز ازن در محلول کم است. از سویی نتایج

بر روی حذف ایبوبروفن با فرآیند الکتروپراکسون مشخص کرد که افزایش غلظت ازن از ۱۰ به ۴۰ میلی‌گرم در لیتر باعث افزایش کارایی حذف و افزایش کارایی حذف TOC شده است [۳۳].

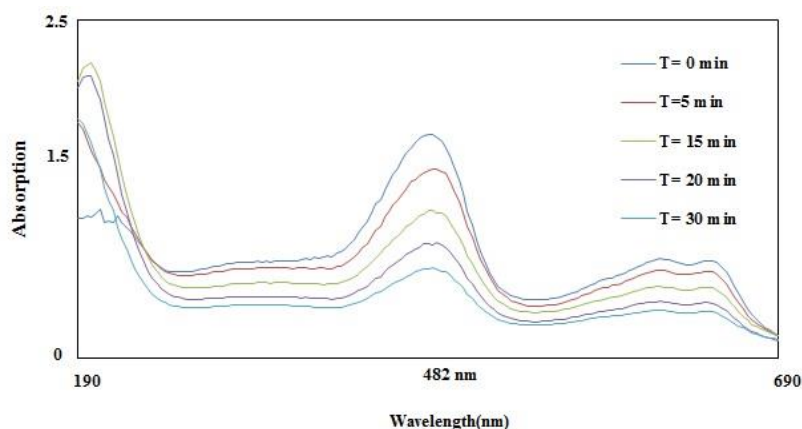
۳-۴- تعیین کارایی فرآیند در حذف COD و TOC

در این بخش از مطالعه، کارایی فرآیند در حذف COD و TOC مورد سنجش قرار گرفت. نتایج مربوط به کارایی فرآیند در حذف COD و TOC در شکل ۵ ارائه شده است. یکی از روش‌های ساده، کم هزینه و در عین حال سریع در راستای تعیین میزان معدنی‌سازی در طی فرآیند، آزمایش COD است. این آزمایش مشخص می‌کند که فرآیند تا چه میزان باعث انجام کامل فرآیند معدنی‌سازی و انجام کامل فرآیند می‌شود. همچنین استفاده از آزمایش دقیق TOC می‌تواند به تعیین موثر بودن کارایی فرآیند کمک بسیاری نماید. در این مطالعه به دلیل ساختار خاص مواد رنگزا مورد مطالعه و حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختمان این ترکیب بدیهی است که کارایی فرآیند در حذف COD و TOC کمتر، و با سرعت کندتری صورت گیرد که نتایج ارائه شده در بخش نتایج موبد این مطلب است. همچنین شکل ۶ بیانگر تغییرات غلظت مواد رنگزا و ترکیبات آلی تولیدی در طی فرآیند است. در اکثر مطالعات انجام شده، میزان حذف COD و TOC در کنار حذف آلاننده مورد بررسی قرار گرفته است که می‌توان به مطالعات وانگ، یوان، گوانگ اشاره نمود که در تمامی مطالعات سرعت حذف TOC کندتر از سرعت تجزیه و حذف آلاننده مورد مطالعه بوده است [۳۳، ۱۸، ۱۶].

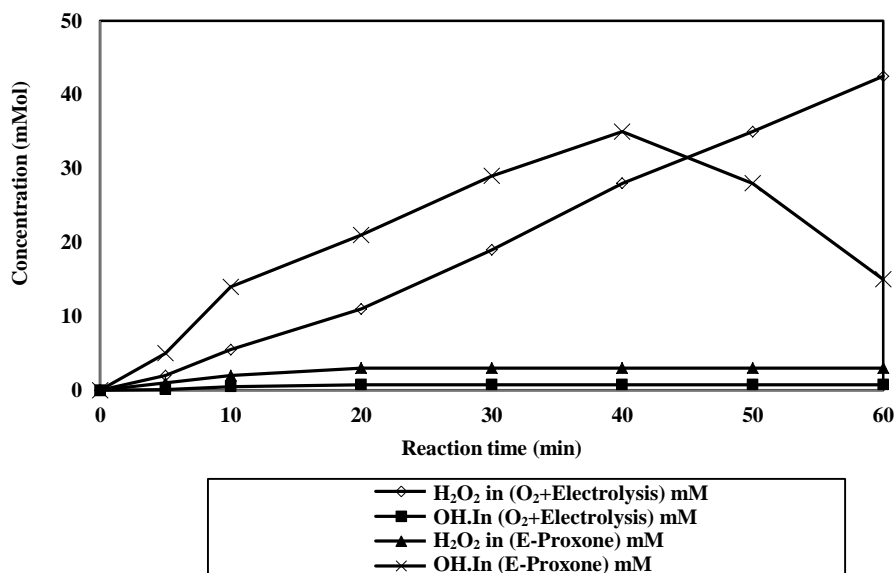
نشان می‌دهد که فرآیند تولید پراکساید هیدروژن به صورت الکتروشیمیایی، فرآیندی افزایشی با گذشت زمان است بنابراین فاکتور تولید پراکساید هیدروژن، عامل کند شدن افزایش کارایی نیست و آنچه محدود کننده این موضوع است، محدودیت انتقال مولکول ازن از فاز گازی به فاز محلول می‌باشد [۱۷، ۱۶]. همچنین در صورت انحلال پایین ازن در محلول، پراکساید هیدروژن کمتری به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود و پراکساید هیدروژن دست نخورده در محلول باقی‌ماند و از آنجاییکه پراکساید هیدروژن اکسیدکننده قوی نمی‌باشد، کارایی فرآیند کاهش می‌یابد [۳۰]. کیشیمو [۳۱] و همکارانش در سال ۲۰۰۵ گزارش کردند که در فرآیند ازن‌زنی و الکترولیز با الکترودهای استیل، فرآیند تحت تاثیر جریان الکتریکی کمتر از ۱۰ آمپر بر مترمربع می‌باشد اما آنچه عامل اصلی در محدودیت فرآیند می‌باشد، توانایی محدود انتقال مولکول ازن از فاز گازی به فاز محلول به دلیل محدودیت در انحلال ازن می‌باشد. بر اساس تئوری انتقال جرم افزایش میزان دبی ورودی ازن به محفظه واکنش باعث افزایش غلظت ازن محلول در محیط می‌گردد و از آنجاییکه ازن دارای نقش دو گانه به عنوان عامل تولیدکننده رادیکال‌های اکسید کننده هیدروکسیل از واکنش با پراکساید هیدروژن و اکسایش مستقیم توسط خود مولکول ازن می‌باشد انتظار می‌رود با افزایش دبی ازن ورودی به راکتور باعث افزایش کارایی فرآیند شد [۳۲]. مطالعه‌ای که توسط وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ بر روی رنگبری ماده رنگزای اسید نارنجی صورت گرفته است مشخص نمود که با افزایش دبی ازن از ۳۵ به ۱۱۸ میلی‌گرم در لیتر باعث افزایش کارایی حذف از ۸۰ به ۹۸ درصد شد [۱۶]. همچنین نتایج مطالعه گانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۴



شکل ۵: کارایی فرآیند در تجزیه ماده رنگزای اسید نارنجی ۷، حذف COD و TOC در شرایط بهینه.



شکل ۶: تغییرات ایجاد شده در طول موج ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ در شرایط بهینه فرآیند الکتروپراکسون.



شکل ۷: تعیین میزان هیدروژن پراکساید و رادیکال هیدروکسیل در شرایط بهینه.

الکتریکی حداکثر مقدار بود که در مدت زمان ۴۰ دقیقه ۳۵ میلی مول بر لیتر رادیکال هیدروکسیل تولید شد و با افزایش زمان تماس میزان رادیکال هیدروکسیل کاهش می یابد. نتایج بدست آمده با مطالعه وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۴ بر روی رنگبری ماده رنگزای اسیدی مشابهت دارد [۱۶].

۴- نتیجه گیری

امروزه، حضور مواد رنگزا در پساب صنایع مختلف، به مشکل زیست محیطی مهمی تبدیل شده است. فرآیند الکتروپراکسون، فرآیندی دوستدار محیط زیست می باشد که با کارایی بالا و عدم تولید محصولات جانبی مانند لجن و انجام اکسایش کامل، باعث حذف آلاینده آلی مقاوم مانند مواد رنگزای اسیدی شد. همانگونه که نتایج

۳-۵ تعیین میزان تولید هیدروژن پراکساید و رادیکال

هیدروکسیل در فرآیند الکتروپراکسون

براساس روش اشاره شده در قسمت قبل میزان هیدروژن پراکساید و رادیکال هیدروکسیل مشخص شد. نتایج این بخش از مطالعه در شکل ۷ ارائه شده است. جهت اندازه گیری آنها از محلول آب دی یونیزه حاوی ۰٫۵ میلی گرم در لیتر سولفات سدیم استفاده شد. بیشترین مقدار هیدروژن پراکساید تولیدی هنگامی بود که دستگاه مولد ازن خاموش بوده و تنها گاز اکسیژن به همراه جریان الکتریکی وارد محفظه واکنش گردید. در این حالت در مدت زمان ۶۰ دقیقه نزدیک ۴۵ میلی مول بر لیتر هیدروژن پراکساید تولید شد که دارای رابطه نسبتاً خطی با زمان واکنش بود. بیشترین مقدار رادیکال هیدروکسیل نیز زمانی تولید شد که میزان دبی ازن ورودی و جریان

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان بهینه‌سازی کارایی فرآیند الکتروپراکسون در تجزیه رنگ‌های اسیدی نارنجی ۷ و اسید قهوه‌ای ۱۴ از محیط‌های آبی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان در سال ۱۳۹۳ با کد ۹۳۰۹۱۱۴۳۶۹ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان اجرا شده است که نویسندگان مقاله کمال تشکر و قدردانی را دارند.

نشان می‌دهد به دلیل کارایی بالا در طی فرآیند و عدم نیاز به تنظیم دقیق pH و همچنین راهبری و کنترل آسان فاکتورهای تاثیرگذار بر فرآیند مانند جریان الکتریکی و دبی ازن ورودی از این روش می‌توان برای حذف و بی‌خطر سازی پساب‌های واقعی حاوی اینگونه ترکیبات استفاده نمود. همچنین مطالعه مشخص نمود که می‌توان با استفاده از مدل آماری رویه پاسخ باعث کاهش تعداد آزمایش‌ها، کاهش خطا در طی انجام آزمایش، پیش‌بینی و تعیین مقدار بهینه حذف ماده رنگزا و در نهایت مدل‌سازی فرآیند شد.

۵- مراجع

1. A. Mehrizad, P. Gharbani, Synthesis of ZnS decorated carbon fibers nanocomposite and its application in photocatalytic removal of Rhodamine 6G from aqueous solutions, *Prog. Color Colorants Coat.* 10(2017), 13-21.
2. A. B. dos Santos, F. J. Cervantes, J. B. van Lier. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.* 98(2007), 2369-2385.
3. Y. Anjaneyulu, N. S. Chary, D. S. S. Raj. Decolourization of industrial effluents—available methods and emerging technologies—a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 4(2005), 245-273.
4. F. Liu, B. r. Ma, D. Zhou, L. J. Zhu, Y. Y. Fu, L. x. Xue. Positively charged loose nanofiltration membrane grafted by diallyl dimethyl ammonium chloride (DADMAC) via UV for salt and dye removal. *React. Funct. Polym.* 86(2015), 191-8.
5. C. Helmes, C. Sigman, V. Fung, K. Thompson, M. Doeltz, M. Mackie, et al. A study of azo and nitro dyes for the selection of candidates for carcinogen bioassay. *J Environ Sci. Health. A. Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.* 19(1984), 97-231.
6. G. Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Bioprocess.* 97(2006), 1061-1085.
7. B. Krishnakumar, K. Selvam, R. Velmurugan, M. Swaminathan. Influence of operational parameters on photodegradation of Acid Black 1 with ZnO. *Desalination Water Treat.* 24(2010), 132-139.
8. M. Fayazi, D. Afzali, M. Taher, A. Mostafavi, V. Gupta. Removal of Safranin dye from aqueous solution using magnetic mesoporous clay: Optimization study. *J Mol Liq.* 212(2015), 675-685.
9. T. Matsushita, S. Hirai, T. Ishikawa, Y. Matsui, N. Shirasaki. Decomposition of 1, 4-dioxane by vacuum ultraviolet irradiation: Study of economic feasibility and by-product formation. *Process Saf Environ Prot.* 94(2015), 528-541.
10. G. Busca, S. Berardinelli. Technologies for the removal of phenol from fluid stream: a short review of recent developments. *J. Hazard Mater.* 265(2008), 160-188.
11. J. B. Fernando, J. R. Francisco, M. E. Ramon. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Appl Catal B: Environmental.* 39(2009), 221-231.
12. L. Laisheng, Z. Wanpeng, Z. Pengyi. UV/O₃-BAC Process for removing organic pollutants in secondary effluents. *Desalination.* 207(2007), 114-24.
13. M. S. Lucas, J. A. Peres, G. L. Puma. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Sep. Purif. Technol.* 72(2010), 235-241.
14. E. J. Rosenfeldt, K. G. Linden, S. Canonica, U. Von Gunten. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water res.* 40(2006), 3695-3704.
15. J. Nawrocki, B. Kasprzyk-Hordern. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl. Catal. B.* 99(2010), 27-42.
16. B. Bakheet, S. Yuan, Z. Li, H. Wang, J. Zuo, S. Komarneni, et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater. *Water Res.* 47(2013), 623-643.
17. Z. Li, S. Yuan, C. Qiu, Y. Wang, X. Pan, J. Wang, et al. Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment. *Electrochim Acta.* 102(2013), 174-82.
18. S. Yuan, Z. Li, Y. Wang. Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven process. *Electrochem commun.* 29(2013), 48-51.
19. Y. Wang, X. Li, L. Zhen, H. Zhang, Y. Zhang, C. Wang. Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate. *J. Hazard Mater.* 229(2012), 115-121.
20. T. Ölmez. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *J Hazard Mater.* 162(2009), 1371-1378.
21. J. P. Silva, S. Sousa, J. Rodrigues, H. Antunes, J. J. Porter, I. Gonçalves, et al. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Sep. Purif. Technol.* 40(2004), 309-15.
22. C. Way. Standard methods for the examination of water and wastewater. 2012.
23. R. M. Sellers. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate.

- Analyst*. 105(1980), 950-954.
24. N. Milan-Segovia, Y. Wang, F. S. Cannon, R. C. Voigt, J. C. Furness. Comparison of hydroxyl radical generation for various advanced oxidation combinations as applied to foundries. *Ozone: Sci Eng*. 29(2007),461-471.
 25. H. A. Hasan, S. R. S. Abdullah, S. K. Kamarudin, N. T. Kofli. Response surface methodology for optimization of simultaneous COD, NH_4^+ -N and Mn^{2+} removal from drinking water by biological aerated filter. *Desalination*. 275(2011), 50-61.
 26. Z. Zeng, H. Zou, X. Li, B. Sun, J. Chen, L. Shao. Ozonation of acidic phenol wastewater with O_3/Fe (II) (in a rotating packed bed reactor: Optimization by response surface methodology. *Chem. Eng. Pro: Pro Inte*. 60(2012), 1-8.
 27. S. Rahim Pouran, A. A. Abdul Raman, W. M. A. Wan Daud. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J. Clean. Prod*. 64(2014), 24-35.
 28. U. Von Gunten. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water res*. 37(2003),1443-1467.
 29. B. De Witte, J. Dewulf, K. Demeestere, H. Van Langenhove. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J. Hazard. Mater*. 161(2009),701-708.
 30. E. J. Ruiz, C. Arias, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, J. Peralta-Hernández. Mineralization of Acid Yellow 36azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*. 82(2011), 495-501.
 31. N. Kishimoto, Y. Morita, H. Tsuno, T. Oomura, H. Mizutani. Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis. *Water Res*. 39(2005), 4661-4672.
 32. E. L. Cussler. Diffusion: mass transfer in fluid systems: Cambridge university press; 2009.
 33. X. Li, Y. Wang, S. Yuan, Z. Li, B. Wang, J. Huang, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process. *Water Res*. 63(2014), 81-93.