

# Optimization and Comparison of Single and Combined Processes Using Hydrodynamic Cavitation for Dye Removal

P. Arbab<sup>1</sup>, B. Ayati<sup>2</sup>, M. R. Ansari<sup>3</sup>

1. PhD Candidate, Dept. of Environmental Civil Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Civil Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran  
(Corresponding Author) ayati\_bi@modares.ac.ir

3. Prof., Dept. of Energy Conversion, Faculty of Mechanical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

(Received Sep. 5, 2018 Accepted May 15, 2019)

#### To cite this article:

Arbab, P., Ayati, B., Ansari, M. R. 2020. "Optimization and comparison of single and combined processes using hydrodynamic cavitation for dye removal" Journal of Water and Wastewater, 31(2), 24-42. Doi: 10.22093/wwj.2019.147624.2741 (In Persian)

## Abstract

The textile industry wastewater causes serious environmental problems due to its high toxicity and color. Therefore, it is necessary to find an effective treatment technology for removing organic dyes from wastewater. Cavitation is one such modern technique which has been considered for the treatment of complex pollutants because of its ability to generate highly reactive free radicals. Up to now, researchers have mostly focused on qualitative interpretations and related scientific techniques, and there has been no quantitative cost analysis for pollutant control in textile industries for decision making purposes. Future studies need to focus on the cost analysis of more processes in textile wastewater treatment, such as advanced oxidation and combined and biological processes. Thus, this research was conducted with the aim of investigating and comparing various single and combined processes using the hydrodynamic cavitation (in a single system and with a specific contaminant) to remove reactive black 5 dye. Hydrodynamic cavitation (HC) was applied by using an orifice plate with a 7 mm hole diameter at the inlet pressure of 4 bars. Single processes, photocatalysis, photolysis, adsorption and combined processes, cavitation + photolysis, cavitation + photocatalyst and cavitation + photocatalysis were investigated in dye elimination and each of them was optimized by changing the various parameters (pH, TiO<sub>2</sub> nanophotocatalyst concentration, irradiation power and dye concentration) and their best efficiency was obtained. In addition, considering the cost of energy and the nanophotocatalyst consumed by the processes, along with the process efficiency, processes were ranked by defining the index of efficiency to cost ratio. In the studied



processes, efficiency increased as pH reduced, however, in the case of the photolysis process, efficiency increase at the highest level of the basic pH was significantly higher than acidic pH. Increasing the nanophotocatalyst concentration up to an optimum level resulted in efficiency increase. The decolorization rate increased as the irradiation power increased. The processes efficiency decreased with an increase in the initial concentration of the dye. In terms of efficiency, cavitation + photocatalysis, photocatalysis, cavitation + photolysis, photolysis, cavitation + photocatalyst, cavitation and adsorption processes, with the dye removal efficiencies of 83, 60, 52, 49, 43, 38 and 13% were placed first to seventh. This is while, considering both efficiency and cost consumption, photolysis process and then processes of cavitation + photolysis, cavitation and photocatalysis were ranked first to fourth, respectively with the best ratios. Hydrodynamic cavitation is a promising approach for dealing with industrial pollutants and the combination of this process with other advanced oxidation processes yields desirable results. Considering the parameters of energy and the cost of consumed nanophotocatalyst in the comparison of processes is very important and the output efficiency of the process should not be the only criterion. Paying attention to the substantial costs of nanophotocatalysts such as nanotitanium dioxide, combined techniques (e.g., the combination of cavitation with other advanced oxidation processes) lead to less consumption of nanomaterial and lower operational costs and are therefore cost-effective.

**Keywords:** Dye, Hydrodynamic Cavitation, Nanophotocatalyst, Efficiency, Cost.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۲، صفحه: ۲۴-۴۲

## بهینه‌سازی و مقایسه فرایندهای منفرد و ترکیبی با استفاده از کاویتاسیون هیدرودینامیکی به منظور حذف رنگزا

پویا ارباب<sup>۱</sup>، بیتا آیتی<sup>۲</sup>، محمدرضا انصاری<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی عمران- محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست،

دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی عمران- محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست،

دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

ayati\_bi@modares.ac.ir (نویسنده مسئول)

۳- استاد، گروه تبدیل انرژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

پذیرش ۹۸/۲/۲۵

دریافت ۹۷/۷/۱۴

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

ارباب، پ.، آیتی، ب.، انصاری، م. ر.، ۱۳۹۹، "بهینه‌سازی و مقایسه فرایندهای منفرد و ترکیبی با استفاده از کاویتاسیون هیدرودینامیکی به منظور

حذف رنگزا" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۲)، ۲۴-۴۲. Doi: 10.22093/wwj.2019.147624.2741

### چکیده

پساب صنعت نساجی باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی جدی به دلیل سمیت بالا و رنگی بودن می‌شود. بنابراین دستیابی به یک فناوری تصفیه مؤثر به منظور حذف رنگزاهای آلی از پساب امری ضروری به نظر می‌رسد. کاویتاسیون تکنیک نوینی است که به دلیل قابلیت تولید رادیکال‌های آزاد با فعالیت بالا، به منظور تصفیه آلاینده‌های پیچیده، مورد توجه قرار گرفته است. تا بحال پژوهشگران بیشتر بر روی تفسیرهای کیفی و روش‌های علمی مرتبط تمرکز داشته‌اند و آنالیزهای کمی برای تحلیل هزینه کنترل آلودگی برای صنعت نساجی به منظور قضاوت و تصمیم‌گیری انجام نشده است. این نیاز وجود دارد که در آینده مطالعات با تمرکز بر روی تحلیل هزینه فرایندهای بیشتری مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، ترکیبی و بیولوژیکی در زمینه تصفیه فاضلاب نساجی انجام گیرد. بنابراین این پژوهش با هدف بررسی و مقایسه فرایندهای مختلف منفرد و ترکیبی با فرایند کاویتاسیون هیدرودینامیکی (در یک سیستم واحد و با یک آلاینده مشخص) به منظور حذف رنگزای راکتیو مشکی ۵ به انجام رسید. کاویتاسیون هیدرودینامیکی با استفاده از صفحه روزنه‌دار با قطر روزنه ۷ میلی‌متر در فشار ورودی ۴ بار به کار گرفته شد. فرایندهای منفرد فتوکاتالیستی، فتولیز، جذب و ترکیبی کاویتاسیون + فتولیز، کاویتاسیون + فتوکاتالیست و کاویتاسیون + فتوکاتالیستی در حذف رنگزا بررسی شد و هر کدام با تغییر پارامترهای مختلف (pH، غلظت نانو فتوکاتالیست  $TiO_2$ ، توان پرتوهی و غلظت رنگزا) بهینه‌یابی شدند و بهترین راندمان آن‌ها به دست آمد. به علاوه با در نظر گرفتن هزینه‌های انرژی و نانوفتوکاتالیست مصرفی فرایندها در کنار راندمان فرایند، با تعریف شاخص راندمان به هزینه، فرایندها رتبه دهی شدند. در فرایندهای مطالعه شده، کاهش pH با افزایش راندمان همراه بود، البته در مورد فرایند فتولیز افزایش راندمان در بالاترین سطح pH بازی به نسبت اسیدی چشمگیرتر بود. افزایش غلظت نانوفتوکاتالیست تا حد بهینه افزایش راندمان را در پی داشت. بالاتر بردن توان پرتوهی با بهبود راندمان تجزیه رنگزا همراه بود. راندمان فرایندها با افزایش غلظت آلاینده کاهش یافت. فرایندهای کاویتاسیون + فتوکاتالیستی، فتوکاتالیستی، کاویتاسیون + فتولیز، فتولیز، کاویتاسیون + فتوکاتالیست، کاویتاسیون و جذب به ترتیب با راندمان‌های رنگبری ۸۳، ۶۰، ۵۲، ۴۹، ۴۳، ۳۸ و ۱۳ درصد در جایگاه اول تا هفتم قرار گرفتند. این در حالی است که در این بین با توجه توامان به راندمان و هزینه مصرفی (با تعریف نسبت راندمان به هزینه)، فرایند فتولیز و پس از آن فرایندهای



کاویتاسیون + فتولیز، کاویتاسیون و کاویتاسیون + فتوکاتالیستی با بهترین نسبت‌ها در رتبه اول تا چهارم قرار گرفتند. کاویتاسیون هیدرودینامیکی رویکردی امیدبخش برای مقابله با آلاینده‌های صنعتی است و نیز ترکیب این فرایند با دیگر فرایندهای پیشرفته نتایج مطلوبی را در پی دارد. توجه به پارامترهای انرژی و هزینه نانوفتوکاتالیست مصرفی در مقایسه فرایندها بسیار مهم است و نباید تنها به راندمان خروجی فرایند اکتفا نمود. با در نظر گرفتن هزینه قابل توجه نانوفتوکاتالیست‌ها از قبیل نانو دی اکسید تیتانیم، رویکردهای ترکیبی (مانند ترکیب کاویتاسیون با دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته) با نتیجه مصرف کمتر نانو ماده و هزینه عملیاتی کمتر، مقرون به صرفه هستند.

**واژه‌های کلیدی:** رنگزا، کاویتاسیون هیدرودینامیکی، نانو فتوکاتالیست، راندمان، هزینه

## ۱- مقدمه

کاویتاسیون تکنیکی است که به دلیل قابلیت تولید رادیکال‌های آزاد با فعالیت بالا، به عنوان یک راهکار امیدبخش در زمینه شکست ترکیبات شیمیایی آلی و تجزیه آلاینده‌های مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، مطرح شده است (Rajoriya et al., 2016, Bis et al., 2015). کاویتاسیون به شکل‌گیری، رشد و متعاقب آن فروپاشی میکرو حباب‌ها یا حفرات که در فاصله زمانی بسیار کوچک (میلی ثانیه) همراه با آزادسازی مقدار زیادی انرژی در محل فروپاشی اتفاق می‌افتد، اشاره دارد (Gogate, 2011, Madhavan et al., 2010). فروپاشی میلیون‌ها حفره ایجاد شده باعث شکل‌گیری نقاط داغ موقت محلی<sup>۳</sup> می‌شود که منجر به تفکیک مولکول‌های آب به گونه‌های فعال رادیکالی<sup>۴</sup> OH<sup>•</sup> و H<sup>•</sup> می‌شود (Saharan et al., 2011, Wang and Yuan, 2016).

نوع هیدرودینامیکی کاویتاسیون از طریق عبور مایع از میان تنگ شدگی‌ها<sup>۵</sup> از قبیل، صفحه‌های روزنه‌دار<sup>۶</sup>، کانال‌های انحنادار<sup>۷</sup> و ونتوری<sup>۸</sup> یا شیرهای محدودکننده<sup>۹</sup> و همچنین حرکت اجسام در مایع توسط تجهیزات چرخنده به وجود می‌آید (Gogate, 2011). در کاویتاسیون هیدرودینامیکی، هنگامی که مایع از میان یک تنگ‌شدگی عبور می‌کند، در گلویی آن سرعت به یکباره با کاهش فشار افزایش می‌یابد. هنگامی که فشار در گلویی (تنگ‌شدگی) به زیر فشار بخار مایع در دمای عملکردی می‌رسد، کاویتاسیون اتفاق می‌افتد. حفره‌های ایجاد شده متعاقباً هنگامی که فشار در پایین دست بهبود می‌یابد، دچار فروپاشی می‌شوند. تجزیه آلاینده‌های آلی

پسبابت صنعت نساجی باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی جدی به دلیل سمیت بالا و رنگی بودن می‌شود. در حدود ۱۰ الی ۲۰ درصد مواد رنگی در طول فرایند ساخت و رنگرزی از دست می‌رود (Panbehkarbisheh and Ayati, 2015). رنگزاهای آلی باعث ایجاد مشکلات ژنتیکی، مسمومیت و سرطان‌زایی برای بشر شده و تخلیه مستقیم آن‌ها به محیط زیست بر روند طبیعی چرخه فتوسنتز اثر گذار است (Franco et al., 2017, Gupta et al., 2016). از اینرو حذف رنگزاهای آلی از پساب و دستیابی به یک فناوری تصفیه مؤثر که بتواند مولکول‌های مقاوم را به طور کامل تجزیه کند و یا به مولکول‌های کوچک‌تر قابل تجزیه با فرایندهای مرسوم تبدیل کند، به یکی از نگرانی‌های اصلی جامعه پژوهشی تبدیل شده است (Ferreira et al., 2016, Machado et al., 2016, Yola et al., 2014, Pavan et al., 2014).

روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، رویکردهای نوینی هستند که از طریق تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با فعالیت بالا قادر به اکسید کردن اکثر ترکیبات آلی موجود در فاضلاب می‌باشند (Sahoo et al., 2012). روش‌های پیشرفته گوناگونی برای تصفیه آلاینده‌های آلی در طی سال‌ها از قبیل فنتون، از ناسیون، الکتروشیمیایی، فتولیز، فتوکاتالیستی، کاویتاسیون<sup>۱</sup> (عمدتاً نوع آکوستیک<sup>۲</sup>) و ترکیبات آن‌ها بررسی شده (Seid-Mohammadi et al., 2016, Papić et al., 2009, Gharbani and Mehrizad, 2016, Panbehkarbisheh and Ayati, 2015, Ghoneim et al., 2011, Krishnakumar and Swaminathan, 2010; Sahoo et al., 2012, Asgari and Ayati, 2015, Gharibzadeh et al., 2016; Asgari and Ayati, 2016, Franke et al., 2011) که علی‌رغم موفقیت خوب در مقیاس آزمایشگاهی، در به‌کارگیری صنعتی به دلیل هزینه بالا و محدودیت‌های طراحی در مقیاس بزرگ کم

<sup>3</sup> Localized transient hot spots

<sup>4</sup> Constrictions

<sup>5</sup> Orifice plate

<sup>6</sup> Curved channel

<sup>7</sup> Venturi

<sup>8</sup> Throttling valve

<sup>1</sup> Cavitation

<sup>2</sup> Acoustic



از طریق کائیتاسیون هیدرودینامیکی دست یافتند (Rajoria et al., 2007).

وانگ و همکاران با به‌کارگیری کائیتاسیون هیدرودینامیکی، تراسایکلین با غلظت اولیه ۳۰ میلی‌گرم در لیتر را در مدت ۹۰ دقیقه به میزان ۱۲ درصد تجزیه نمودند و در ادامه موفق شدند از طریق ترکیب فرایند کائیتاسیون با فتوکاتالیستی با نانوفتوکاتالیست  $TiO_2$  به میزان ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر میزان تجزیه را به ۷۸/۲ درصد بهبود دهند (Wang et al., 2017).

کالیسکان و همکاران به تجزیه ۹۵ درصد راکتیو قرمز ۱۸۰ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از طریق ترکیب فرایندهای کائیتاسیون و فتوکاتالیستی با فتوکاتالیست ZnO با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در مدت ۹۰ دقیقه دست یافتند (Caliskan et al., 2017).

به‌علاوه تا به حال پژوهشگران بیشتر بر روی تفسیرهای کیفی و روش‌های علمی مرتبط تمرکز داشته‌اند و آنالیزهای کمی برای تحلیل هزینه کنترل آلودگی برای صنعت نساجی به‌منظور قضاوت و تصمیم‌گیری انجام نشده است. بنابراین اهمیت دادن به مقوله تحلیل هزینه تصفیه فاضلاب ضروری به‌نظر می‌رسد. روش‌های مورد استفاده، منطقه مربوطه و نوع صنعت، فاکتورهای کلیدی تأثیرگذار بر هزینه کنترل آلاینده‌ها می‌باشند (Rodrigues et al., 2014). این نیاز وجود دارد که در آینده مطالعات با تمرکز بر روی تحلیل هزینه فرایندهای بیشتری مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، ترکیبی و بیولوژیکی در زمینه تصفیه فاضلاب نساجی انجام شود (Holkar et al., 2016).

بنابراین این پژوهش با هدف بررسی و مقایسه فرایندهای مختلف منفرد و ترکیبی با فرایند کائیتاسیون هیدرودینامیکی در یک سیستم واحد و یک آلاینده مشخص به‌منظور حذف رنگزای راکتیو مشکی ۲۵ به انجام رسید. در پژوهش قبلی مؤلفین (Arbab et al., 2018) فرایند کائیتاسیون هیدرودینامیکی آزمایش شده و خروجی بهینه آن (تولید کائیتاسیون هیدرودینامیکی با استفاده از صفحه روزنه‌دار با قطر روزنه ۷ میلی‌متر در فشار ورودی ۴ بار، pH برابر با ۳ و غلظت رنگزای ۳۰ میلی‌گرم در لیتر) در پژوهش حاضر مورد استفاده قرار گرفت. در پژوهش حاضر فرایندهای

از طریق کائیتاسیون هیدرودینامیکی، هم به‌وسیله تجزیه حرارتی توسط شکل‌گیری نقطه داغ ناشی از فروپاشی حفرات و هم اکسیداسیون شیمیایی با گونه‌های فعال رادیکالی ایجاد شده انجام می‌شود (Raut-Jadhav et al., 2013) که در این میان رادیکال هیدروکسیل به‌عنوان مهم‌ترین عامل اکسیدکننده در فرایند کائیتاسیون شناخته شده است (Aseev and Batoeva, 2014).

کائیتاسیون هیدرودینامیکی پتانسیل به‌کارگیری در مقیاس بزرگ‌تر به دلیل قابلیت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در شرایط محیطی با هزینه پایین‌تر در جهت به‌کارگیری اقتصادی‌تر را داراست (Gore et al., 2014). کائیتاسیون هیدرودینامیکی می‌تواند برای غلبه بر موانع پیش روی سیستم‌های فتوکاتالیستی مانند محدودیت‌های انتقال جرم و غیر فعال شدن تدریجی ناشی از انباشته شدن آلاینده و محصولات جانبی بر روی سطح کاتالیست (Wang et al., 2017) و بهبود آن‌ها به‌کار گرفته شود (Eren, 2012, Wang et al., 2011, Gogate, 2008) نوع هیدرودینامیکی کائیتاسیون قادر به غلبه بر مشکلات نوع اولتراسونیک مانند توزیع غیر مؤثر فعالیت کائیتاسیون در مقیاس بزرگ و انتقال ناکارآمد انرژی الکتریکی به مایع و اقتصادی نبودن برای فعالیت‌های صنعتی (Kalumuck and Chahine, 2000) است (Wang et al., 2017).

تاکنون اکثر کارهای تحقیقات زیست محیطی بر روی کائیتاسیون نوع آکوستیک به‌منظور تولید و به‌کارگیری حفره‌ها تمرکز داشته است (Wang and Yuan, 2016, Seid-Mohammadi et al., 2016, Ghorbani and Mehrizad, 2016, Madhavan et al., 2010) و مطالعات اندکی در زمینه به‌کارگیری کائیتاسیون هیدرودینامیکی (چه به صورت منفرد و یا ترکیبی) به منظور تجزیه آلاینده‌های آبی گزارش شده است که در ادامه به چند مورد اشاره می‌شود.

صیادی به تجزیه حدود ۱۵ درصد در مدت ۶۰ دقیقه برای دوکلروفنل با غلظت اولیه ۱۳ میلی‌گرم در لیتر از طریق کائیتاسیون هیدرودینامیکی دست یافت (Sayyaadi, 2015).

راجوریا و همکاران به تجزیه حدود ۳۲ درصد طی مدت ۱۲۰ دقیقه برای رنگزای رودامین ۶جی<sup>۱</sup> با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر

<sup>2</sup> Reactive Black 5 (RB5)

<sup>1</sup> Rhodamine 6G (Rh6G)



## جدول ۱- مشخصات عمومی راکتیو مشکی ۵

Table 1. Characteristics of RB5

Name	Reactive Black 5 (diazo)
Synonym	Remazol Black B
Molecular formula	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub>
Molecular weight (g/mol)	991.82
C.I. number	C.I. 20505
C.B. number	CB0419426
Application class	Cotton
Chemical class	Azo
CAS registry number	17095-24-8
$\lambda_{max}$ (nm)	598

انتهای مخزن تغذیه به قسمت مکنده پمپ متصل و خروجی پمپ به دو شاخه جریان کنار گذر و حاوی وسیله تولید کایتاسیون تقسیم شد. در این پژوهش از صفحه روزنه‌دار به‌عنوان وسیله تولید کایتاسیون استفاده و به‌منظور تولید کایتاسیون صفحه با قطر روزنه ۷ میلی‌متر در فشار ورودی ۴ بار به‌کار برده شد. شاخه کنار گذر به‌منظور کنترل جریان عبوری از شاخه حاوی وسیله تولید کایتاسیون و شیرهای کنترلی ۱، ۲ و ۳ در قسمت ورودی پمپ، قبل از وسیله تولید کایتاسیون و در شاخه کنار گذر در نظر گرفته شد. شیر ۴ به‌منظور نمونه‌گیری یا تخلیه سیستم در انتهای مخزن تعبیه گشت. گیج‌های فشار ۱ و ۲ در قبل و بعد از وسیله تولید کایتاسیون برای کنترل فشار ورودی و فشار پایین دست جریان تعبیه گشت. همچنین به‌منظور پرتودهی ماوراء بنفش از ۴ لامپ ۱۵ وات شرکت فیلیپس<sup>۷</sup> از نوع UV-C با طول موج تابشی ۲۵۳/۷ نانومتر در داخل دو لوله کوارتز تعبیه شده در کنار مخزن و مدار کنترل روشنایی لامپ‌ها استفاده شد.

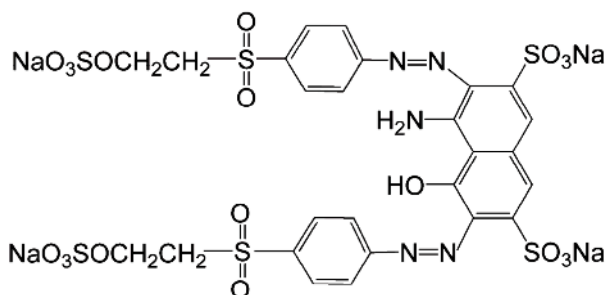


Fig. 1. RB5 chemical structure

شکل ۱- ساختار شیمیایی راکتیو مشکی ۵

<sup>7</sup> Philips

منفرد فتوکاتالیستی، فتولیز، جذب و ترکیبی کایتاسیون + فتولیز، کایتاسیون + فتوکاتالیست و کایتاسیون + فتوکاتالیستی در حذف رنگزا بررسی شد و هر کدام با تغییر پارامترهای مختلف (pH، غلظت نانو فتوکاتالیست، توان پرتودهی و غلظت رنگزا) بهینه‌یابی شد و بهترین راندمان آن‌ها به‌دست آمد. به‌علاوه با در نظر گرفتن هزینه‌های مصرفی (انرژی و نانوفتوکاتالیست) فرایندها در کنار راندمان فرایند، با تعریف شاخص راندمان به هزینه، فرایندها رتبه‌دهی شدند. دیگر پژوهش‌های انجام شده عموماً تنها بازده را برای بهینه‌یابی ملاک قرار داده و انرژی و مواد مصرفی را در نظر نگرفته‌اند.

## ۲- مواد و روش‌ها

## ۲-۱- مواد

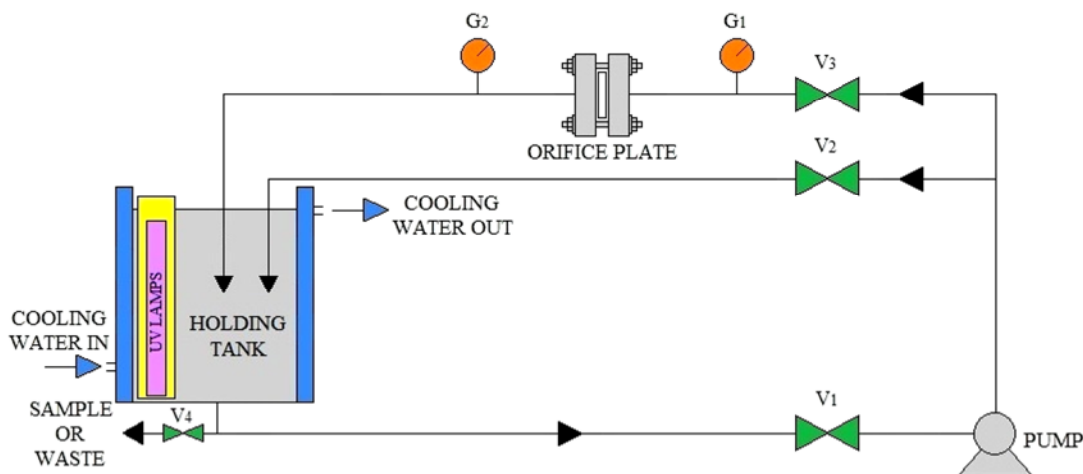
رنگزای نساجی راکتیو مشکی ۵ از شرکت نساج ثابت (ایران) خریداری و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شد. مشخصات و ساختار شیمیایی این رنگزا در جدول ۱ و شکل ۱ ارائه شده است. نانوکاتالیست استفاده شده در این پژوهش پودر تجاری دگوسا<sup>۱</sup> P25 با دو ساختار کریستالی آناتاز<sup>۲</sup> و روتایل<sup>۳</sup> به نسبت ۸۰ به ۲۰، مساحت سطح حدود ۵۰ متر مربع برگرم، اندازه ذرات حدود ۲۰ نانومتر (Sadeghi et al., 2012) و انرژی باند گپ<sup>۴</sup> ۳/۱ الکترون ولت (Guayaquil-Sosa et al., 2017) بود. برای تنظیم pHهای مورد نیاز، اسید H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و باز NaOH از شرکت مرک<sup>۵</sup> آلمان تهیه و به‌صورت محلول با غلظت ۰/۱ مولار به‌کار گرفته شد. برای آماده‌سازی تمامی محلول‌ها از آب دیونیزه<sup>۶</sup> استفاده شد.

## ۲-۲- مشخصات سیستم

طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است. این ستاپ به‌صورت یک مدار بسته شامل تانک تغذیه، پمپ با توان ۱/۶ کیلووات، گیج‌های فشار و شیرها بود. تانک مورد استفاده در این پژوهش از جنس استیل ضدزنگ با ژاکت حرارتی به‌منظور کنترل دما بود.

<sup>1</sup> Degussa  
<sup>2</sup> Anatase  
<sup>3</sup> Rutile  
<sup>4</sup> Energy band gap  
<sup>5</sup> Merck  
<sup>6</sup> Deionized water





**Fig. 2.** Schematic representation of the experimental setup (V1, V2, V3: Control Valves, V4: Sample or Waste Valve - G1, G2: Pressure Gauges)

شکل ۲- شماتیک ستاپ آزمایشگاهی

(V1, V2, V3: شیرهای کنترلی، V4: شیر نمونه‌گیری یا تخلیه - G1, G2: گیج‌های فشار)

### ۳-۲- دستگاه‌ها

از اسپکتروفتومتر هچ<sup>۱</sup> مدل DR-4000 برای آنالیز محلول‌های RB5 با استفاده از کالیبراسیون در طول موج بیشینه ۵۹۸ نانومتر، pH متر متروم<sup>۲</sup> مدل 691 برای اندازه‌گیری pH نمونه‌ها، ترازوی کرن<sup>۳</sup> مدل PLS360-3 با دقت ۰/۰۰۱ گرم برای توزین، سانتیفریژ مدل Sigma101 برای جداسازی ذرات نانوفتوکاتالیست و آمپر متر هیوکی<sup>۴</sup> مدل 3280-10 به منظور ثبت جریان مصرفی استفاده شد. پمپ ۱/۶ کیلوواتی پنتاکس<sup>۵</sup> ایتالیا و گیج‌های فشار ویکتوری<sup>۶</sup> در پایلوت به کار گرفته شد.

### ۴-۲- روش آزمایش

در هر آزمایش ۸/۲۵ لیتر محلول مورد نظر با اضافه کردن رنگزای RB5 ساخته شد و پس از تنظیم pH با اضافه کردن H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> یا NaOH و اضافه کردن نانو TiO<sub>2</sub> به میزان مورد نظر، محلول وارد تانک شد. پس از تنظیم لامپ‌ها، پمپ روشن شد و از طریق شیر کنترلی مسیر کنار گذر میزان فشار ورودی به میزان مشخص رسانده شد (صفر بار برای فرایند منفرد بدون کائیتاسیون و ۴ بار برای

فرایند ترکیبی با کائیتاسیون). دمای محلول با استفاده از ژاکت حرارتی در میزان ۳۰±۲ درجه سلسیوس ثابت شد. هر آزمایش به مدت ۱۲۰ دقیقه با فاصله نمونه‌گیری ۲۰ دقیقه‌ای انجام شد. میزان رنگبری بر مبنای معادله ۱ محاسبه شد

$$ED(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

ED<sup>۷</sup>، میزان رنگبری بر حسب درصد، C<sub>f</sub> و C<sub>i</sub> غلظت اولیه و لحظه‌ای راکتیو مشکی ۵ در طول فرایند بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

فرایندهای منفرد فتوکاتالیستی، فتولیز، جذب و ترکیبی کائیتاسیون + فتولیز، کائیتاسیون + فتوکاتالیست و کائیتاسیون + فتوکاتالیستی در حذف رنگزا بررسی شد و هر کدام با تغییر پارامترهای مختلف (pH، غلظت نانو فتوکاتالیست، توان پرتو دهی و غلظت رنگزا) به روش تک فاکتوریل (در هر مرحله یک پارامتر متغیر و مابقی پارامترها ثابت بود) بهینه‌یابی شدند و بهترین راندمان آن‌ها به دست آمد، سپس با در نظر گرفتن هزینه‌های مصرفی (انرژی و نانو فتوکاتالیست) فرایندها در کنار راندمان فرایند، با تعریف شاخص راندمان به هزینه، فرایندها رتبه‌دهی شدند.

<sup>7</sup> Extent of Decolorization

<sup>1</sup> Hach  
<sup>2</sup> Metrohm  
<sup>3</sup> Kern  
<sup>4</sup> Hioki  
<sup>5</sup> Pentax  
<sup>6</sup> Victory





## ۳- نتایج و بحث

## ۱-۳- بهینه‌سازی فرایندها

در این بخش روند بهینه‌سازی و نتایج آن برای هر فرایند ارائه و نقاط بهینه در نمودارها مشخص شده است.

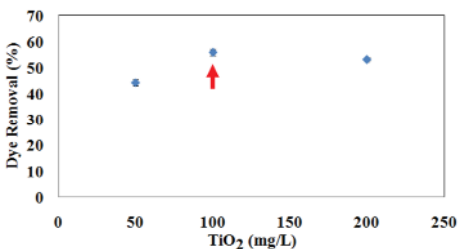
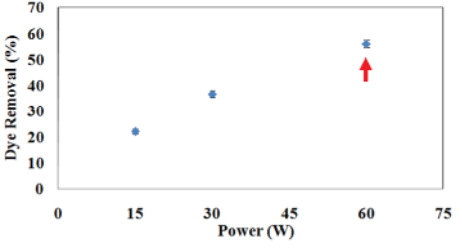
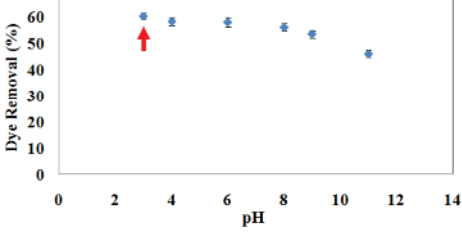
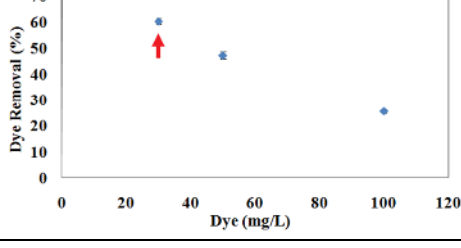
## ۱-۱-۳- فرایند فتوکاتالیستی

روند بهینه‌سازی و نتایج در جدول ۲ آورده شده است. افزایش

غلظت نانوفتوکاتالیست از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر با افزایش راندمان رنگبری از ۴۴/۳۸ درصد به ۵۵/۹۷ درصد همراه بود اما با افزایش بیشتر نانوفتوکاتالیست در مقدار ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان فرایند به میزان ۵۳/۲۱ درصد کاهش یافت. میزان رنگبری با تغییر توان منبع از ۱۵ به ۳۰ و ۶۰ وات افزایش نشان داد و از ۲۱/۹۵ درصد به ۳۶/۷۲ و ۵۵/۹۷ درصد تغییر یافت. در pH برابر با ۳ بیشترین راندمان به میزان ۶۰/۱۶ درصد و در

جدول ۲- بهینه‌سازی فرایند فتوکاتالیستی

Table 2. Optimization of the photocatalytic process

Variable parameter and other constant conditions	Levels	Graphs
Photocatalyst concentration (mg/L)	50, 100, 200	
Dye concentration (mg/L)	30	
Power of irradiation (W)	60	
pH	8	
Power of irradiation (W)	15, 30, 60	
Dye concentration (mg/L)	30	
Photocatalyst concentration (mg/L)	100	
pH	8	
pH	3, 4, 6, 8, 9, 11	
Dye concentration (mg/L)	30	
Photocatalyst concentration (mg/L)	100	
Power of irradiation (W)	60	
Dye concentration (mg/L)	30, 50, 100	
Photocatalyst concentration (mg/L)	100	
Power of irradiation (W)	60	
pH	3	





pHهای ۱۱ و ۳ میزان رنگبری به ترتیب ۴۹/۴۱ و ۳۰/۳۱ درصد به دست آمد. میزان رنگبری برای غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر، ۴۹/۴۱ درصد و برای ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ۳۸/۶۸ و ۲۱ درصد به دست آمد. بنابراین برای فرایند فتولیز در شرایط بهینه توان تابشی ۶۰ وات، pH برابر با ۱۱ و غلظت اولیه رنگزای برابر با ۳۰ میلی گرم در لیتر، میزان رنگبری برابر با ۴۹/۴۱ درصد حاصل شد.

۳-۱-۳- فرایند جذب

روند بهینه سازی و نتایج در جدول ۴ آورده شده است. با حرکت از pH بازی به سمت pH اسیدی میزان جذب از حدود ۱ به ۶ درصد افزایش یافت. با افزایش نانوماده از ۵۰ به ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، میزان رنگبری از ۱ به حدود ۴ درصد افزایش یافت. در افزایش غلظت رنگزا از ۳۰ به ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، میزان راندمان

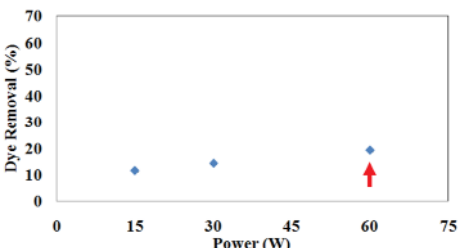
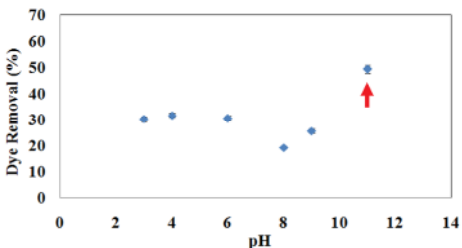
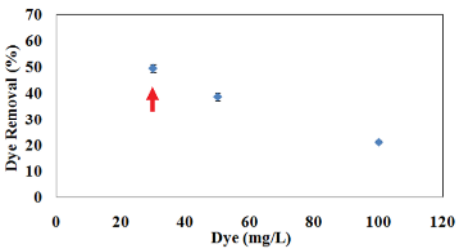
pH برابر با ۱۱ کمترین راندمان به میزان ۴۵/۹۹ درصد به دست آمد. تغییر غلظت اولیه از ۳۰ به ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر میزان رنگبری را از ۶۰/۱۶ درصد به ۴۷/۱۵ و ۲۵/۶۰ درصد کاهش داد. بنابراین در نهایت فرایند فتوکاتالیستی در شرایط بهینه غلظت رنگزا برابر با ۳۰ میلی گرم در لیتر، غلظت نانوفتوکاتالیست برابر با ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر با ۳ و توان تابشی ۶۰ وات، بالاترین میزان راندمان برابر با ۶۰/۱۶ درصد را نتیجه داد.

۳-۱-۲- فرایند فتولیز

روند بهینه سازی و نتایج در جدول ۳ آورده شده است. با افزایش شدت پرتو دهی از ۱۵ به ۳۰ و ۶۰ وات، میزان راندمان از ۱۱/۴۶ به ۱۴/۲۸ و ۱۹/۲۳ درصد افزایش یافت. با فاصله گرفتن از pH محدوده خنثی و حرکت به سمت pH بازی یا اسیدی بازده رنگبری افزایش یافت، در pH برابر با ۸ میزان رنگبری ۱۹/۲۳ درصد و در

جدول ۳- بهینه سازی فرایند فتولیز

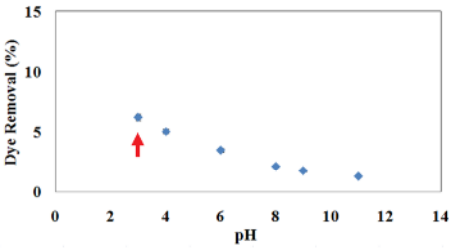
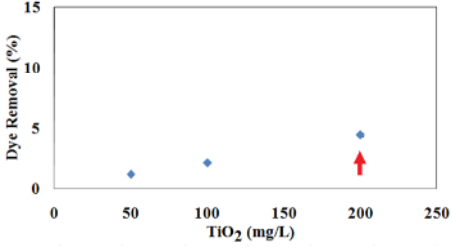
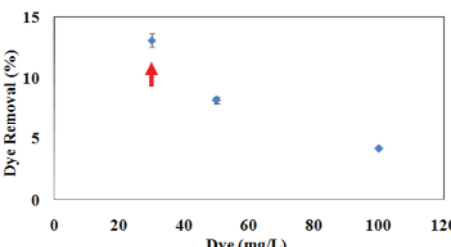
Table 3. Optimization of the photolysis process

Variable parameter and other constant conditions	Levels	Graphs
Power of irradiation (W)	15, 30, 60	
Dye concentration (mg/L)	30	
pH	8	
pH	3, 4, 6, 8, 9, 11	
Dye concentration (mg/L)	30	
Power of irradiation (W)	60	
Dye concentration (mg/L)	30, 50, 100	
Power of irradiation (W)	60	
pH	11	



جدول ۴- بهینه‌سازی فرایند جذب

Table 4. Optimization of the adsorption process

Variable parameter and other constant conditions	Levels	Graphs
pH Dye concentration (mg/L) Photocatalyst concentration (mg/L)	3, 4, 6, 8, 9, 11 30 100	
Photocatalyst concentration (mg/L) Dye concentration (mg/L) pH	50, 100, 200 30 8	
Dye concentration (mg/L) Photocatalyst concentration (mg/L) pH	30, 50, 100 200 3	

حدود ۲۴/۶۶ و ۳۵/۸۴ درصد کاهش یافت.

بنابراین فرایند ترکیبی کایتاسیون + فتولیز در شرایط بهینه pH برابر با ۳، توان تابشی ۶۰ وات، غلظت رنگزای برابر با ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، بالاترین میزان راندمان برابر با ۵۲/۱۳ درصد را نتیجه داد.

۳-۱-۵- فرایند ترکیبی کایتاسیون + فتوکاتالیست

روند بهینه‌سازی و نتایج در جدول ۶ آورده شده است. در افزایش نانو دی اکسید تیتانیم از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان فرایند ترکیبی از ۱۰/۷۶ درصد به ۱۴/۰۲ درصد افزایش یافت و در افزایش بعدی به میزان ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر نانو دی اکسید تیتانیم راندمان فرایند افزایش ناچیزی یافت و به میزان ۱۵/۴۱ درصد رسید. با حرکت از pH بازی به سمت اسیدی راندمان فرایند افزایش یافت و از ۷/۷۹ درصد در pH برابر با ۱۱

جذب از ۱۳ درصد به حدود ۸ و ۴ درصد کاهش یافت. بنابراین فرایند جذب در شرایط بهینه غلظت رنگزای برابر با ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت نانوفتوکاتالیست برابر با ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر با ۳، بالاترین میزان راندمان برابر با ۱۳/۰۸ درصد را نتیجه داد.

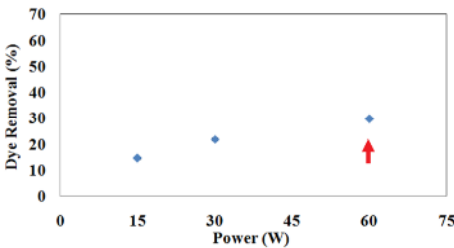
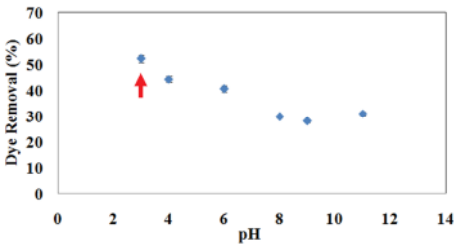
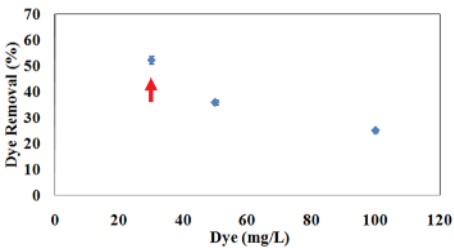
۳-۱-۴- فرایند ترکیبی کایتاسیون + فتولیز

روند بهینه‌سازی و نتایج در جدول ۵ آورده شده است. افزایش شدت تابشی افزایش بازده رنگبری را در پی داشت و با افزایش از ۱۵ به ۳۰ و ۶۰ وات، راندمان فرایند از حدود ۱۴/۴۹ درصد به ۲۱/۸۰ و ۲۹/۷۰ درصد افزایش یافت. با کاهش pH بازده فرایند به طور کلی افزایش یافت و به حد بیشینه ۵۲/۱۳ درصد در pH برابر با ۳ رسید. با افزایش غلظت رنگزا از ۳۰ به ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر میزان راندمان فرایند ترکیبی از ۵۲/۱۳ درصد به



جدول ۵- بهینه‌سازی فرایند کاویتاسیون + فتولیز

Table 5. Optimization of the cavitation + photolysis process

Variable parameter and other constant conditions	Levels	Graphs
Power of irradiation (W)	15, 30, 60	
Dye concentration (mg/L)	30	
pH	8	
pH	3, 4, 6, 8, 9, 11	
Dye concentration (mg/L)	30	
Power of irradiation (W)	60	
Dye concentration (mg/L)	30, 50, 100	
Power of irradiation (W)	60	
pH	3	

راندمان با افزایش ناچیزی همراه بود و به ۷۸/۴۰ رسید. مشخص شد که با افزایش توان پرتودهی از ۱۵ به ۶۰ وات، رنگبری از ۲۹/۳۸ درصد به ۷۶/۷۴ درصد افزایش یافت. کاهش pH افزایش راندمان را در بر داشت به طوری که در pH های برابر با ۱۱، ۸ و ۳ راندمان فرایند به ترتیب ۷۰/۸۵، ۷۶/۷۴ و ۸۳/۱۷ درصد به دست آمد. با افزایش غلظت رنگزا از ۳۰ به ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان راندمان فرایند ترکیبی از ۸۳/۱۷ درصد به ۶۰/۸۵ و ۳۸/۱۲ درصد کاهش یافت.

فرایند ترکیبی کاویتاسیون + فتوکاتالیستی در شرایط بهینه pH برابر با ۳، نانوفتوکاتالیست برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، توان تابشی ۶۰ وات و غلظت رنگزای برابر با ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، با بالاترین میزان راندمان رنگبری برابر با ۸۳/۱۷ درصد همراه بود.

به ۴۳/۱۴ درصد در pH برابر با ۳ رسید. ملاحظه شد که با افزایش غلظت رنگزا از ۳۰ به ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان راندمان فرایند ترکیبی از ۴۳/۱۴ درصد به ۲۷/۵۵ و ۲۰/۱۴ درصد کاهش یافت. در نهایت، فرایند ترکیبی کاویتاسیون + فتوکاتالیست در شرایط بهینه pH برابر با ۳، نانوفتوکاتالیست برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت رنگزای برابر با ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، بالاترین میزان راندمان برابر با ۴۳/۱۴ درصد را نتیجه داد.

### ۳-۱-۶- فرایند ترکیبی کاویتاسیون + فتوکاتالیستی

روند بهینه‌سازی و نتایج در جدول ۷ آورده شده است. با افزایش میزان نانو فتوکاتالیست از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان از ۶۳/۹۲ درصد به ۷۶/۷۴ درصد افزایش یافت و در افزایش بعدی نانوفتوکاتالیست از ۱۰۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر



جدول ۶- بهینه‌سازی فرایند کاویتاسیون + فتوکاتالیست

Table 6. Optimization of the cavitation + photocatalyst process

Variable parameter and other constant conditions	Levels	Graphs
Photocatalyst concentration (mg/L)	50, 100, 200	
Dye concentration (mg/L)	30	
pH	8	
pH	3, 4, 6, 8, 9, 11	
Dye concentration (mg/L)	30	
Photocatalyst concentration (mg/L)	100	
Dye concentration (mg/L)	30, 50, 100	
Photocatalyst concentration (mg/L)	100	
pH	3	

شرایط اسیدی و به تبع آن در دسترس بودن میزان بیشتر رادیکال‌ها برای اکسیداسیون RB5 است (Gore et al., 2014, Gharbani and Mehrizad, 2016)

با توجه به مقدار پایین  $pK_a$  (حدود ۴) برای RB5 (Wong et al., 2015) تحت شرایط اسیدی RB5 از حالت یونی به حالت مولکولی درآمده و به دلیل افزایش ماهیت آبگریزی، مولکول‌ها در سطح رویایی آب حفره<sup>۲</sup> قرار می‌گیرند (حالت مطلوب برای کاویتاسیون)، بنابراین به دلیل میزان غلظت بالاتر رادیکال‌ها در سطح رویایی آب حفره به نسبت آنچه که در حجم آب قرار دارند (برای هنگامی که رنگزا در حجم آب به حالت یونی در pH های بالاتر قرار دارد) مولکول‌ها مورد حمله مستقیم رادیکال‌های  $OH^\bullet$  قرار گرفته و بازده فرایند افزایش می‌یابد (Goel et al., 2004).

### ۲-۳- چگونگی تأثیرگذاری پارامترهای مختلف

#### ۳-۲-۱- pH

نقطه خنثی<sup>۱</sup> برای  $TiO_2$  بین ۵ تا ۷ قرار دارد و در pH های بالاتر و پایین‌تر از این بازه دارای بار سطحی منفی و مثبت می‌شود. این پدیده در فرایندهای جذب و فتوکاتالیستی مؤثر است و بنابراین افزایش راندمان فرایند در pH اسیدی به دلیل پدید آمدن جاذبه بین رنگزای آنیونی RB5 و  $TiO_2$  با بار مثبت و کاهش راندمان در pH بازی به دلیل دافعه بین رنگزای آنیونی و  $TiO_2$  با بار منفی است (Chong et al., 2015).

در فرایند فتولیز، افزایش راندمان در pH بازی به دلیل تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل است (Kodom et al., 2013). البته این افزایش به میزان کمتری در pH اسیدی نیز دیده شد که به دلیل سرعت پایین‌تر باز ترکیب شدن رادیکال‌های  $OH^\bullet$  در

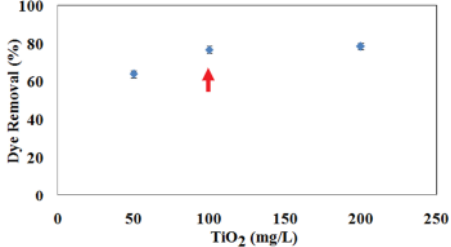
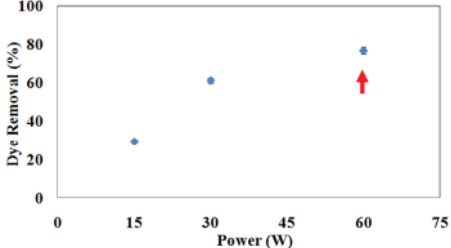
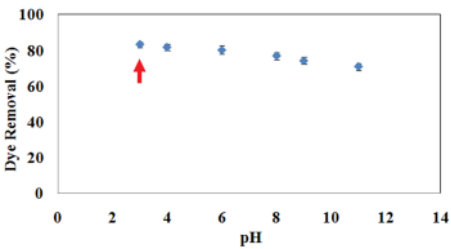
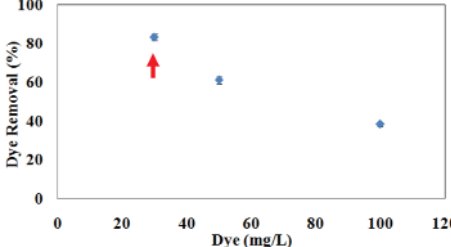
<sup>2</sup> Cavity-liquid interface

<sup>1</sup> Point of Zero Charge (PZC)



جدول ۷- بهینه‌سازی فرایند کاویتاسیون + فتوکاتالیستی

Table 7. Optimization of the cavitation + photocatalysis process

Variable parameter and other constant conditions	Levels	Graphs
Photocatalyst concentration (mg/L)	50, 100, 200	
Dye concentration (mg/L)	30	
Power of irradiation (W)	60	
pH	8	
Power of irradiation (W)	15, 30, 60	
Dye concentration (mg/L)	30	
Photocatalyst concentration (mg/L)	100	
pH	8	
pH	3, 4, 6, 8, 9, 11	
Dye concentration (mg/L)	30	
Photocatalyst concentration (mg/L)	100	
Power of irradiation (W)	60	
Dye concentration (mg/L)	30, 50, 100	
Photocatalyst concentration (mg/L)	100	
Power of irradiation (W)	60	
pH	3	

فتوکاتالیستی می‌شود (Arbab et al., 2017; Bamba et al., 2012).

حضور  $TiO_2$  باعث مهیا کردن هسته‌های اضافی برای تولید حفرات بیشتر در فرایند کاویتاسیون و به تبع آن افزایش تولید رادیکال‌های فعال شده که افزایش بازده رنگبری را منجر می‌شود (Eren, 2012, Bagal and Gogate, 2014). البته گفته شده که این افزایش تا مقدار معینی از کاتالیست مشاهده می‌شود، زیرا در مقادیر بیش از حد بهینه، خود کاتالیست مزاحمت ایجاد می‌کند و حباب‌های کاویتاسیونی فضای کافی را برای رشد نخواهند داشت

### ۳-۲-۲- غلظت نانوفتوکاتالیست

افزایش میزان نانوفتوکاتالیست، افزایش سطوح فعال در دسترس برای جذب بیشتر مولکول‌های رنگزا و جذب بالاتر انرژی فتونی را به همراه دارد که در نهایت منجر به تشکیل بیشتر رادیکال‌های فعال و تجزیه بیشتر رنگزا می‌شود (Thejaswini et al., 2017, Velmurugan et al., 2014).

کاهش میزان رنگبری در سطح بالاتر فتوکاتالیست به دلیل جمع‌شدگی ذرات و افزایش بیش از حد کدورت محیط است که منجر به پراکندگی و کاهش نفوذ نور و متعاقباً محدود شدن فرایند



جدول ۸- رتبه‌دهی فرایندهای بررسی شده با توجه به میزان راندمان رنگبری و هزینه مصرفی

Table 8. Ranking of investigated processes according to the ratio of output efficiency to cost consumption

Rank	Process	Cost (Coefficient of A)				Dye removal (%)	Ratio of efficiency to cost
		Pump	Nanophotocatalyst	Lamp	Total		
1	Photolysis	1.89	0	0.12	2.01	49	24.38
2	Cavitation + Photolysis	2.82	0	0.12	2.94	52	17.69
3	Cavitation	2.82	0	0	2.82	38	13.48
4	Cavitation + Photocatalysis	2.82	49.5	0.12	52.44	83	1.58
5	Photocatalysis	1.89	49.5	0.12	51.51	60	1.16
6	Cavitation + Photocatalyst	2.82	49.5	0	52.32	43	0.82
7	Adsorption	1.89	99	0	100.89	13	0.13

ثابت است، بنابراین با افزایش میزان غلظت رنگزا، شانس به دام افتادن مولکول‌های رنگزا در غلظت‌های بالاتر نسبت به غلظت‌های پایین‌تر کمتر است. در غلظت‌های بالاتر آلاینده، بیشتر مکان‌های نانوفتوکاتالیست اشغال شده و احتمال پیدا کردن مکان‌هایی برای جذب کم است که منجر به پایین آمدن راندمان جذب می‌شود (Ghows and Entezari, 2011).

افزایش میزان غلظت اولیه باعث افزایش ویسکوزیته محلول شده و این افزایش در ویسکوزیته باعث می‌شود که شکل‌گیری کائیتاسیون و حرکت آن با روند کندتری انجام شود، لذا به دلیل ثابت بودن انرژی ورودی، حالتی که ویسکوزیته بالاتری دارد، بازده پایین‌تری به دست می‌دهد (Huang et al., 2013).

به علاوه کاهش راندمان در غلظت‌های بالا را می‌توان به کاهش نسبت رادیکال تولیدی به غلظت آلاینده و همچنین افزایش غلظت مواد حد واسط حاصل از اکسیداسیون آلاینده که تمایل به مصرف رادیکال دارند، نسبت داد (Rajoriya et al., 2017, Wu et al., 2012).

### ۳-۳- رتبه‌دهی فرایندها

در جدول ۸ کل فرایندهای مورد مطالعه در این پژوهش با توجه به راندمان رنگبری و هزینه مصرفی هر فرایند از طریق محاسبه نسبت راندمان به هزینه رتبه‌بندی شدند. شایان ذکر است که نحوه محاسبه هزینه به صورت ضربی از A است. با توجه به دست داشتن میزان جریان الکتریسیته مصرفی از طریق اندازه‌گیری جریان با آمپر متر و میزان مصرف نانوماده، محاسبه هزینه برای فرایندها انجام

که باعث تضعیف رخداد کائیتاسیون می‌شود (Raut-Jadhav et al., 2013).

### ۳-۲-۳- توان پرتودهی

راندمان فرایند فتولیز رنگزا با افزایش شدت تابشی بهبود می‌یابد (Bendjabeur et al., 2018)، زیرا با افزایش توان پرتودهی، نفوذ و قدرت تحریک کنندگی نور افزایش یافته و به تبع آن رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شود (Liang et al., 2017) به علاوه در فرایند فتوکاتالیستی در شدت بالای نور میزان مؤثر فتون‌های در دسترس برای برانگیختن فتوکاتالیست و تولید جفت الکترون-حفره<sup>۱</sup> غالباً افزایش می‌یابد که منجر به شکل‌گیری بیشتر گونه‌های رادیکالی فعال و متعاقباً افزایش میزان تجزیه می‌شود (Thejaswini et al., 2016).

### ۴-۲-۳- غلظت رنگزا

جلوگیری از نفوذ مناسب نور به دلیل افزایش در غلظت آلاینده تأثیر منفی بر روی راندمان فرایند دارد (Mosleh and Rahimi, 2017) در یک میزان ثابت انرژی تابشی، غلظت بالاتر رنگزا باعث جذب پایین‌تر انرژی نوری توسط مولکول‌ها می‌شود، به علاوه غلظت محصولات فتولیز افزایش یافته و باعث کاهش جذب نور توسط رنگزا می‌شود که در نهایت کاهش راندمان فرایند را در پی خواهد داشت (Zhou et al., 2017). در میزان نانوفتوکاتالیست ثابت، تعداد مکان‌های جذب نیز

<sup>1</sup> Electron-cavity pair



فتوکاتالیستی، کایتاسیون + فتولیز، فتولیز، کایتاسیون + فتوکاتالیست، کایتاسیون و جذب به ترتیب با راندمان‌های رنگبری ۸۳، ۶۰، ۵۲، ۴۹، ۴۳، ۳۸ و ۱۳ درصد در جایگاه اول تا هفتم قرار گرفتند. این در حالی است که با توجه توأمان به راندمان و هزینه مصرفی (با تعریف نسبت راندمان به هزینه)، فرایند فتولیز و پس از آن فرایندهای کایتاسیون + فتولیز، کایتاسیون و کایتاسیون + فتوکاتالیستی با بهترین نسبت‌ها در رتبه اول تا چهارم قرار گرفتند. بنابراین مشخص شد که توجه به پارامترهای انرژی و هزینه نانو فتوکاتالیست مصرفی در مقایسه فرایندها بسیار مهم است و نباید تنها به راندمان خروجی فرایند اکتفا نمود. به‌علاوه نتایج نشان داد که کایتاسیون هیدرودینامیکی رویکردی امیدبخش برای مقابله با آلاینده‌های صنعتی است و نیز ترکیب این فرایند با دیگر فرایندهای پیشرفته، نتایج مطلوبی را در پی دارد.

با در نظر گرفتن هزینه قابل توجه تهیه و تولید نانو فتوکاتالیست‌ها از قبیل نانو دی اکسید تیتانیم، رویکردهای ترکیبی (مانند ترکیب کایتاسیون با دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته) با نتیجه مصرف کمتر نانوماده و هزینه عملیاتی کمتر، مقرون به صرفه هستند.

با توجه به کمبود مطالعات در زمینه تحلیل هزینه، اهمیت دادن به این مقوله در تصفیه فاضلاب ضروری به نظر می‌رسد و باید هزینه تمامی ترکیبات احتمالی فرایندهای مختلف و سمیت مواد واسطه حاصله پس از تصفیه، بررسی شود و ملاک مقایسه و انتخاب سیستم بهینه قرار گیرد.

## ۵- قدردانی

به این وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس به جهت حمایت مالی تشکر و قدردانی می‌شود.

## References

- Arbab, P., Ayati, B. & Ansari, M. R. 2018. Application of hydrodynamic cavitation process for dye removal and optimization based on energy consumption. *Environmental Sciences*, 16(3), 119-134. (In Persian)
- Arbab, P., Seedi, M. & Fakhraie, H. 2012. Photocatalytic degradation of triethyl phosphate using nano TiO<sub>2</sub>. *Journal of Water and Wastewater*, 23(3), 103-111. (In Persian).
- Aseev, D. & Batoeva, A. 2014. Effect of hydrodynamic cavitation on the rate of OH-radical formation in the presence of hydrogen peroxide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 88(1), 28-31.

شد. اگر قیمت هر کیلووات ساعت برق مصرفی در ایران به‌طور متوسط A ریال فرض شود، قیمت هر گرم پودر نانو دی اکسید تیتانیم در ایران A ۶۰ است (A برابر با ۳۲۰ ریال در سال ۱۳۹۷، طبق تعرفه اعلامی شرکت توانیر و استعلام قیمت نانوفتوکاتالیست از شرکت مهرگان شیمی).

همانطور که ملاحظه می‌شود فرایند فتولیز و پس از آن فرایندهای کایتاسیون + فتولیز و کایتاسیون با بهترین نسبت‌ها در رتبه اول تا سوم قرار گرفتند. بنابراین مشخص است که توجه به پارامترهای انرژی و هزینه نانو فتوکاتالیست مصرفی در مقایسه فرایندها بسیار مهم است و نباید تنها به راندمان خروجی فرایند اکتفا نمود.

برای دستیابی به هزینه عملکردی پایین‌تر، رویکردهای ترکیبی در تجزیه مواد آلی صنعت نساجی، درصد معدنی‌سازی به‌منظور کاهش استفاده از انرژی و مواد شیمیایی باید به حداقل برسد (Rodrigues et al., 2014, Vergili et al., 2012). در بهینه کردن هزینه، ابتدا باید گران‌ترین قسمت‌های (فرایندهای) سیستم شناسایی و آن قسمت‌ها به حداقل برسند یا با راهکارهای مؤثر دیگری جایگزین شوند. برای مثال استفاده مجدد از فتوکاتالیست در فرایند فتوکاتالیستی و یا بهره‌برداری از پراکسید هیدروژن موجود در پساب سفیدکننده مطرح می‌شود. هزینه تمامی این ترکیبات احتمالی (فرایندهای ترکیبی) و سمیت مواد واسطه حاصله پس از تصفیه، باید با یکدیگر مقایسه شود. سپس ترکیبی که هزینه پایینی دارد و سمیت کمتری را به دست می‌دهد، به‌منظور تصفیه رنگزاهای موجود در فاضلاب نساجی به‌کار گرفته شود (Holkar et al., 2016).

## ۴- نتیجه‌گیری

از نظر بازده، فرایندهای کایتاسیون + فتوکاتالیستی،





- Asgari, R. & Ayati, B. 2015. Using the EDTA hole scavenger to accelerate decolorization in the immobilized Photocatalytic process. *Journal of Water and Wastewater*, 26(3), 19-27. (In Persian).
- Asgari, R. & Ayati, B. 2016. Scavenger effects on accelerating photocatalytic removal of Direct Blue 71 dye with nano TiO<sub>2</sub> immobilized on a cementitious bed. *Sharif Civil Engineering Journal*, 31.2(4.2), 25-35. (In Persian).
- Bagal, M. V. & Gogate, P. R. 2014. Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(3), 1035-1043.
- Bamba, D., Coulibaly, M. & Robert, D. 2017. Nitrogen-containing organic compounds: origins, toxicity and conditions of their photocatalytic mineralization over TiO<sub>2</sub>. *Science of the Total Environment*, 580, 1489-1504.
- Bendjabeur, S., Zouaghi, R., Zouchoune, B. & Sehili, T. 2018. DFT and TD-DFT insights, photolysis and photocatalysis investigation of three dyes with similar structure under UV irradiation with and without TiO<sub>2</sub> as a catalyst: effect of adsorption, pH and light intensity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, 494-505.
- Bis, M., Montusiewicz, A., Ozonек, J. & Pasieczna-Patkowska, S. 2015. Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 378-387.
- Çalışkan, Y., Yatmaz, H. C. & Bektaş, N. 2017. Photocatalytic oxidation of high concentrated dye solutions enhanced by hydrodynamic cavitation in a pilot reactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 428-438.
- Chong, M. N., Cho, Y. J., Poh, P. E. & Jin, B. 2015. Evaluation of titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real greywater effluents. *Journal of Cleaner Production*, 89, 196-202.
- Eren, Z. 2012. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review. *Journal of Environmental Management*, 104, 127-141.
- Ferreira, L. C., Lucas, M. S., Fernandes, J. R. & Tavares, P. B. 2016. Photocatalytic oxidation of reactive black 5 with UV-A LEDs. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 109-114.
- Franco, D. S., Tanabe, E. H., Bertuol, D. A., dos Reis, G. S., Lima, É. C. & Dotto, G. L. 2017. Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for methylene blue. *Water Science and Technology*, 75(2), 296-305.
- Franke, M., Braeutigam, P., Wu, Z.-L., Ren, Y. & Ondruschka, B. 2011. Enhancement of chloroform degradation by the combination of hydrodynamic and acoustic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 888-894.
- Gharbani, P. & Mehrizad, A. 2016. Evaluation of ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process efficiency in removal of benzaldehyde from aqueous solutions. *Modares Civil Engineering Journal*, 16(5), 119-127. (In Persian)
- Gharibzadeh, N. A., Fatehifar, E., Alizadeh, R., Haghlesan, A. & Chavoshbashi, M. 2016. Modeling and optimization of removal of toluene from aqueous solutions using iron oxide nanoparticles by RSM method. *Modares Civil Engineering Journal*, 16(2), 203-213. (In Persian).
- Ghoneim, M. M., El-Desoky, H. S. & Zidan, N. M. 2011. Electro-fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination*, 274(1-3), 22-30.



- Ghows, N. & Entezari, M. H. 2011. Exceptional catalytic efficiency in mineralization of the reactive textile azo dye (RB5) by a combination of ultrasound and core-shell nanoparticles (CdS/TiO<sub>2</sub>). *Journal of Hazardous Materials*, 195, 132-138.
- Goel, M., Hongqiang, H., Mujumdar, A. S. & Ray, M. B. 2004. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds- a comparative study. *Water Research*, 38(19), 4247-4261.
- Gogate, P. R. 2008. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 1-15.
- Gogate, P. R. 2011. Hydrodynamic cavitation for food and water processing. *Food and Bioprocess Technology*, 4(6), 996-1011.
- Gore, M. M., Saharan, V. K., Pinjari, D. V., Chavan, P. V. & Pandit, A. B. 2014. Degradation of reactive orange 4 dye using hydrodynamic cavitation based hybrid techniques. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(3), 1075-1082.
- Guayaquil-Sosa, J., Serrano-Rosales, B., Valadés-Pelayo, P. & de Lasa, H. 2017. Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO<sub>2</sub> doped with Pt. *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, 337-348.
- Gupta, V. K., Agarwal, S., Olgun, A., Demir, H. İ., Yola, M. L. & Atar, N. 2016. Adsorptive properties of molasses modified boron enrichment waste based nanoclay for removal of basic dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 244-249.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M. & Pandit, A. B. 2016. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.
- Huang, Y., Wu, Y., Huang, W. & Yang, F. 2013. Degradation of chitosan by hydrodynamic cavitation. *Polymer Degradation and Stability*, 98(1), 37-43.
- Kalumuck, K. M. & Chahine, G. L. 2000. The use of cavitating jets to oxidize organic compounds in water. *Journal of Fluids Engineering*, 122(3), 465-470.
- Kodom, T., Dougna, A., Tchakala, I., Gnazou, M.-E. D., Djaneye-Boundjou, G. & Bawa, M. L. 2013. TiO<sub>2</sub> PC500 coated on non woven paper with SiO<sub>2</sub> as a binder-assisted photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solution. *Journal of Water Resource and Protection*, 5(12), 1227-1234.
- Krishnakumar, B. & Swaminathan, M. 2010. Solar photocatalytic degradation of Acid Black 1 with ZnO. *Journal of Chemistry*, 49, 1035-1040.
- Liang, L., Tursun, Y., Nulahong, A., Dilinuer, T., Tunishaguli, A., Gao, G., et al. 2017. Preparation and sonophotocatalytic performance of hierarchical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> structures and effects of various factors on the rate of Rhodamine B degradation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 93-100.
- Machado, F. M., Carmalin, S. A., Lima, E. C., Dias, S. L., Prola, L. D., Saucier, C., et al., 2016. Adsorption of alizarin red S dye by carbon nanotubes: an experimental and theoretical investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(32), 18296-18306.
- Madhavan, J., Grieser, F. & Ashokkumar, M. 2010. Degradation of Orange-G by advanced oxidation processes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(2), 338-343.
- Mosleh, S. & Rahimi, M. R. 2017. Intensification of abamectin pesticide degradation using the combination of ultrasonic cavitation and visible-light driven photocatalytic process: synergistic effect and optimization study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 449-457.



- Panbehkarbisheh, M. & Ayati, B. 2015. Compare the capability of  $\text{NaIO}_4$  and  $\text{NaBrO}_3$  oxidants on improving the photocatalytic process by UV/ $\text{TiO}_2$  in removal of Direct Blue 71 dye. *Sharif Civil Engineering Journal*, 30-2(4.1), 57-65. (In Persian).
- Papić, S., Vujević, D., Koprivanac, N. & Šinko, D. 2009. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1137-1145.
- Pavan, F. A., Camacho, E. S., Lima, E. C., Dotto, G. L., Branco, V. T. & Dias, S. L. 2014. Formosa papaya seed powder (FPSP): preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 230-238.
- Rajoriya, S., Bargole, S. & Saharan, V. K. 2017. Degradation of a cationic dye (Rhodamine 6G) using hydrodynamic cavitation coupled with other oxidative agents: reaction mechanism and pathway. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 183-194.
- Rajoriya, S., Carpenter, J., Saharan, V. K. & Pandit, A. B. 2016. Hydrodynamic cavitation: an advanced oxidation process for the degradation of bio-refractory pollutants. *Reviews in Chemical Engineering*, 32(4), 379-411.
- Raut-Jadhav, S., Saharan, V. K., Pinjari, D. V., Saini, D. R., Sonawane, S. H. & Pandit, A. B. 2013. Intensification of degradation of imidacloprid in aqueous solutions by combination of hydrodynamic cavitation with various advanced oxidation processes (AOPs). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 850-857.
- Rodrigues, C. S., Madeira, L. M. & Boaventura, R. A. 2014. Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes—performance analysis with costs reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1027-1039.
- Sadeghi, I., Arbab, P., Fathizadeh, M., Fakhraee, H. & Amrollahi, M. 2012. Optimization of nano- $\text{TiO}_2$  photocatalytic reactor for organophosphorus degradation. *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID: 510123.
- Saharan, V. K., Badve, M. P. & Pandit, A. B. 2011. Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering Journal*, 178, 100-107.
- Sahoo, M., Sinha, B., Marbaniang, M., Naik, D. & Sharan, R. 2012. Mineralization of Calcon by UV/oxidant systems and assessment of biotoxicity of the treated solutions by E. coli colony forming unit assay. *Chemical Engineering Journal*, 181, 206-214.
- Sayyaadi, H. 2015. Enhanced cavitation–oxidation process of non-VOC aqueous solution using hydrodynamic cavitation reactor. *Chemical Engineering Journal*, 272, 79-91.
- Seid-Mohammadi, A., Asgari, G., Mehr Ali Pour, J., Shabanlo, A., Almasi, H. & Zaheri, F. 2016. Sonochemical oxidation of acid blue 113 by Fe (II)-activated hydrogen peroxide and persulfate in aqueous environments. *Journal of Water and Wastewater*, 27(2), 2-13. (In Persian).
- Thejaswini, T., Prabhakaran, D. & Maheswari, M. A. 2016. Soft synthesis of potassium co-doped Al–ZnO nanocomposites: a comprehensive study on their visible-light driven photocatalytic activity on dye degradation. *Journal of Materials Science*, 51(17), 8187-8208.



- Thejaswini, T., Prabhakaran, D. & Maheswari, M. A. 2017. Ultrasound assisted synthesis of nano-rod embedded petal designed  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO nanoparticles and their ultra-responsive visible light induced photocatalytic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 335, 217-229.
- Velmurugan, R., Krishnakumar, B. & Swaminathan, M. 2014. Synthesis of Pd Co-doped nano- $\text{TiO}_2$ - $\text{SO}_4^{2-}$  and its synergetic effect on the solar photodegradation of Reactive Red 120 dye. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25, 163-172.
- Vergili, I., Kaya, Y., Sen, U., Gönder, Z. B. & Aydiner, C. 2012. Techno-economic analysis of textile dye bath wastewater treatment by integrated membrane processes under the zero liquid discharge approach. *Resources, Conservation and Recycling*, 58, 25-35.
- Wang, M. & Yuan, W. 2016. Modeling bubble dynamics and radical kinetics in ultrasound induced microalgal cell disruption. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 7-14.
- Wang, X., Jia, J. & Wang, Y. 2011. Degradation of CI reactive red 2 through photocatalysis coupled with water jet cavitation. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 315-321.
- Wang, X., Jia, J. & Wang, Y. 2017. Combination of photocatalysis with hydrodynamic cavitation for degradation of tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, 315, 274-282.
- Wong, C. P. P., Lai, C. W., Lee, K. M. & Hamid, S. B. A. 2015. Advanced chemical reduction of reduced graphene oxide and its photocatalytic activity in degrading reactive black 5. *Materials*, 8(10), 7118-7128.
- Wu, J., Zhang, H. & Qiu, J. 2012. Degradation of acid orange 7 in aqueous solution by a novel electro/ $\text{Fe}^{2+}$ /peroxydisulfate process. *Journal of Hazardous Materials*, 215, 138-145.
- Yola, M. L., Eren, T., Atar, N. & Wang, S. 2014. Adsorptive and photocatalytic removal of reactive dyes by silver nanoparticle-colemanite ore waste. *Chemical Engineering Journal*, 242, 333-340.
- Zhou, Z., Yang, Y., Zheng, Z. & Wang, M. 2017. Photodegradation of the benzothiostrubin in solution and on soil and glass surface. *Water Science and Technology*, 76(2), 364-372.

