



Decolorization of Ponceau 4R Azo Dye-Containing Water Using Ozone–Electro-Fenton Hybrid Process: Study of the Effect of Operational Parameters and Process Kinetics

MirMohammad Azimi Khatibani¹, Maryam Hasani Zonoozi^{2*}, Soroush Dayani Najafabadi¹

1. Master of Science, Water and Environment Group, Dept. of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

2. Assist. Prof., Water and Environment Group, Dept. of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

(Corresponding Author) mhzonoozi@iust.ac.ir



<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.588230.3560>

Original Paper

Abstract

This study aims to investigate the decolorization of Ponceau 4R azo dye-containing water using ozone–Electro-Fenton hybrid process and compare it with each of the ozonation and Electro-Fenton processes alone. The experiments were conducted in a batch mode and based on the OFAT (One Factor at a Time) method. The effect of parameters including sodium sulfate (Na_2SO_4) electrolyte concentration (0.25, 2.5 and 25 mM), initial pH (3, 7 and 8.5), ferrous ion (Fe^{2+}) concentration (0.1, 1 and 10 mM), applied current density (1.05, 6.25 and 14.6 mA/cm^2), and ozone injection rate (0.2, 1 and 2 g/h) on decolorization efficiency was evaluated. In all experiments, the initial dye concentration was kept constant on 200 mg/L and the reaction time was considered to be up to 90 minutes. According to the obtained results, under the optimal values of the operating parameters (electrolyte concentration: 2.5 mM, pH=3, ferrous ion concentration: 1 mM, current density: 6.25 mA/cm^2 , ozone injection rate: 2 g/h), the decolorization efficiency in the ozone–Electro-Fenton hybrid system reached about 100% only after 60 min of reaction time. In comparison, each of the ozonation and Electro-Fenton processes, failed to achieve more than 89% and 51% efficiencies, respectively, even after 90 minutes of reaction under their optimal conditions. The results also showed that increasing the reaction time to 90 min compensated for the undesirability of all the operating parameters measured except the ozone injection rate. This result revealed the key role of ozone in the production of hydroxyl free radicals ($\text{OH}^\cdot$) in the ozone–Electro-Fenton hybrid process. Examination of kinetic models showed that the first-order kinetics with a correlation coefficient (R^2) of 0.994, compared to the second-order kinetics with a correlation coefficient of 0.575, has a much better ability to estimate the decolorization performance of the hybrid process. In general, the ozone–Electro-Fenton hybrid system showed much better performance than either ozonation or Electro-Fenton processes. The hybrid system increased the reaction speed and achieved complete decolorization in a short time by creating synergy between the two processes. Therefore, the ozone–Electro-Fenton hybrid system can be considered as a suitable alternative to other dye removal methods, which generally suffer from low speed and failure to achieve complete removal of the pollutant. Accordingly, conducting researches on the technical and economic aspects of the ozone–Electro-Fenton hybrid process is valuable for implementing the process on a real scale.

Keywords:

Advanced Oxidation,
Dye Containing
Wastewater, Ponceau
4R Azo Dye,
Ozonation, Electro-
Fenton, Ozone-Electro-
Fenton Hybrid Process.



Received: Feb. 6, 2026
Revised: Apr. 9, 2026
Accepted: Apr. 27, 2026

Use your device to scan and
read the article online



To cite this article:

Azimi Khatibani, M. M., Hasani Zonoozi, M., Dayani Najafabadi, S., 2026. Decolorization of ponceau 4R azo dye-containing water using ozone–Electro-Fenton hybrid process: study of the effect of operational parameters and process kinetics. *Water and Wastewater*, 37(1), 79-100. <https://doi.org/10.22093/wwj.2026.588230.3560>.

© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



1. Introduction

Textile and other industrial wastewaters contain considerable amounts of synthetic dyes and other persistent organic compounds. Azo dyes constitute one of the largest groups of synthetic dyes and are widely used in textile, food, leather, paper, plastic, pharmaceutical, and cosmetic industries. Their characteristic azo bond and conjugated aromatic structures contribute to their chemical stability and resistance to degradation (De Souza et al., 2010).

P4R¹ is an anionic azo dye used in several industrial applications, and its removal from contaminated water is therefore of environmental interest (Do et al., 2022). Although different oxidation and treatment methods have been investigated for dye removal, limited information is available concerning the integrated ozone–Electro-Fenton process for P4R decolorization. In particular, the relative importance of operational parameters, the contribution of the two individual processes to the hybrid performance, and the kinetic behavior of P4R decolorization have not been sufficiently evaluated together. Therefore, the present study aimed to investigate the performance of an ozone–Electro-Fenton hybrid process for P4R decolorization under the effect of important operational parameters including electrolyte concentration, initial pH, ferrous ion concentration, current density, and ozone injection rate. Besides, the hybrid process performance was compared with ozonation and Electro-Fenton processes operated separately. The experimental data were also evaluated using first- and second-order kinetic models.

2. Methodology

The experiments were performed in batch mode using a laboratory-scale reactor with an effective volume of 500 mL (Fig. 1). Two graphite carbon plates with dimensions of 8×3 cm were used as the anode and cathode, with an inter-electrode distance of 5 cm. Ozone was generated from air using an iZO3N ozone generator with a maximum production rate of 2 g/h and was introduced into the reactor through a diffuser. The experimental setup consisted of the power supply, magnetic stirrer, ozone generator, graphite electrodes, and ozone diffuser.

A model dye solution containing 200 mg/L P4R was prepared using deionized water. Sodium sulfate was used as the supporting electrolyte. The experiments were conducted according to the OFAT² approach, in which one operating parameter was varied while the other parameters

were maintained at selected values. The process performance was investigated under the effect of operational parameters including: electrolyte concentration (0.25, 2.5 and 25 mM), initial pH (3, 7 and 8.5), ferrous ion concentration (0.1, 1, and 10 mM), current density (1.05, 6.25 and 14.6 mA/cm²), and ozone injection rate (0.2, 1 and 2 g/h). Reaction time was evaluated at 5, 15, 30, 60, 75 and 90 min. For kinetic analysis, first- and second-order models were applied to the P4R decolorization data obtained under the hybrid process.

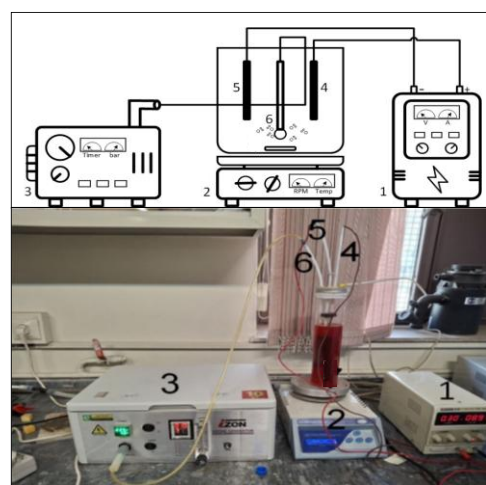


Fig. 1. The laboratory system used for the ozone–Electro-Fenton hybrid process

3. Results and discussion

The results demonstrated that the performance of the ozone–Electro-Fenton hybrid system was strongly dependent on the chemical and electrochemical conditions of the reactor. At an electrolyte concentration of 2.5 mM, the highest decolorization efficiency was obtained, whereas both the lower concentration of 0.25 mM and the higher concentration of 25 mM resulted in lower removal, particularly during the early stages of treatment. Increasing the electrolyte concentration initially improved solution conductivity and facilitated electrochemical reactions. However, excessive electrolyte concentration increased ionic competition and limited the effective interaction of pollutants with the electrode surface.

Regarding the current density, it was observed that increasing the current density from 1.05 to 6.25 mA/cm² improved the decolorization efficiency, whereas a further increase to 14.6 mA/cm² reduced the removal efficiency. The improvement at moderate current density can be

¹ Ponceau 4R (P4R)

² One Factor at a Time (OFAT)



attributed to enhanced electrochemical production of reactive oxidizing species and improved operation of the Electro-Fenton cycle. At excessively high current density, however, competing reactions and consumption of reactive species may reduced the fraction of radicals available for effective decolorization (Panizza et al., 2007; Zwane, 2021). Current density showed as similar time-dependent behavior as electrolyte concentration the so that increasing the process time compensated for the undesirability of the current density value.

Ferrous ion concentration also exhibited an optimum value. Increasing the initial ferrous ion concentration from 0.1 to 1 mM increased the decolorization efficiency from 62% to 85% and further increase to 10 mM, reduced the efficiency to about 63%, at 30th minute of the process. The initial improvement is consistent with enhanced production of hydroxyl radicals through Fenton-type reactions. In contrast, excess ferrous ions consumed hydroxyl radicals through competitive reactions and thereby decreased the amount of radicals available for dye oxidation (Mansour et al., 2012; Zwane, 2021). Similar to the two previous parameters, increasing the process time compensated for the undesirability of the ferrous ion concentration.

Regarding pH effect, the highest decolorization efficiency was obtained at pH=3, while increasing the pH to 7 and 8.5 decreased the removal efficiency. The superior performance under acidic conditions is consistent with the favorable conditions for the Electro-Fenton reactions and the stability of the iron redox cycle. At higher pH values, ferric ions can form insoluble iron hydroxide species, reducing the availability of dissolved iron for catalytic reactions (Wang et al., 2015). In addition, ozone can react with the H_2O_2

produced through the electro-Fenton process under acidic conditions, thereby generating hydroxyl radicals and improving decolorization (Gunten, 2003; Chen et al., 2009). Increasing the process time also compensated for the undesirability of the pH conditions.

Among all investigated parameters, ozone injection rate showed the most stable effect over time. At 2 g/h injection rate, approximately 85% decolorization was achieved after 30 min, whereas the efficiencies decreased to 53% and 26% at ozone injection rates of 1 and 0.2 g/h, respectively. In contrast to the previous parameters, the suboptimal ozone injection rate was not compensated with increasing the process time. This finding highlights the critical role of ozone availability in sustaining the generation of reactive oxidizing species in the hybrid system.

The synergistic performance of the hybrid system was further evaluated by comparing ozonation, Electro-Fenton, and ozone-Electro-Fenton processes under identical operating conditions. Based on the results shown in Fig. 2, up to 30th minute of the process, the dye removal rate in the ozone-electro-Fenton hybrid process was higher than the sum of each process alone. This result indicates the synergy of the two ozonation and Electro-Fenton processes in the form of a hybrid process. From the 60th minute onwards, the efficiency of the hybrid process reaches about 100% and it is no longer possible to examine the synergy.

Under the optimum conditions identified for each individual process, the final decolorization efficiencies were 89% for ozonation and 51% for Electro-Fenton, after 90 min and approximately 100% for the ozone-Electro-Fenton hybrid system after 60 min (Table. 1). These results demonstrate that the hybrid configuration not only increased the

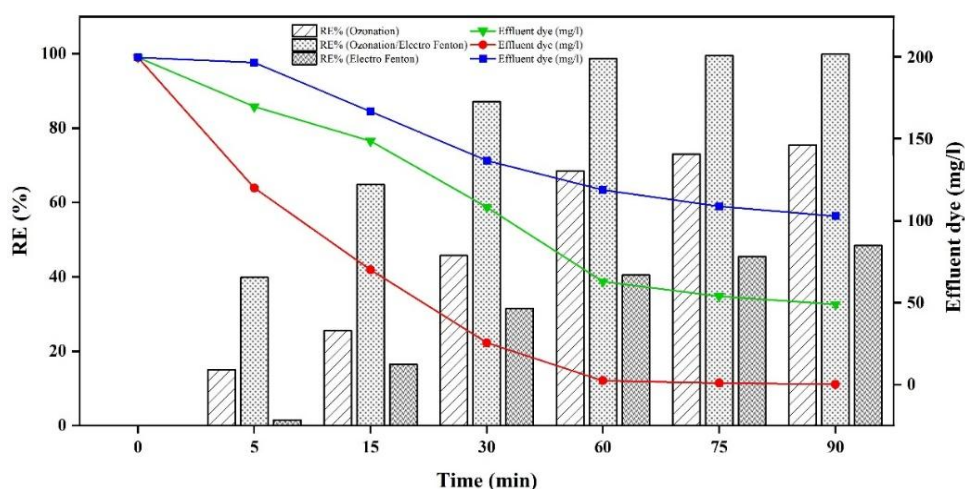


Fig. 2. Synergy study of ozonation and electrofenton processes in the ozone-Electro-Fenton hybrid process



Table 1. Final efficiency of the three processes of ozonation, electrofenton and ozone–Electro-Fenton under the optimal conditions of each process

Process	Ozonation	Electro-Fenton	Ozone–Electro-Fenton
pH	8.5	3	3
Ozone injection rate (g/h)	2	–	2
Current density ($\frac{mA}{cm^2}$)	–	6.25	6.25
Ferrous ion concentration (mM)	–	1	1
Electrolyte concentration (mM)	–	2.5	2.5
Residual dye concentration (mg/L)	22	98	≈ 0
Decolorization efficiency (%)	89	51	≈ 100

final removal efficiency but also substantially accelerated the decolorization process. The combination of ozone and Electro-Fenton therefore provided a clear operational advantage over either process used separately.

4. The hybrid process kinetics

The kinetic behavior of P4R decolorization was also investigated under the hybrid process. The first-order model provided a very good fit to the experimental data, with a correlation coefficient of $R^2 = 0.994$ and a kinetic constant of $k_1 = 0.074 \text{ min}^{-1}$. In contrast, the second-order model resulted in a substantially lower correlation coefficient of $R^2 = 0.575$, with $k_2 = 0.043 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Accordingly, the experimental decolorization data were much better represented by first-order kinetics.

Given that during the process, due to the continuous injection of ozone and the continuous regeneration of Fe^{2+} ions, a high and relatively constant concentration of hydroxyl free radicals and other oxidizing species is available, as a result, the dye concentration, which is noticeably and continuously decreasing, is the dominant factor controlling the observed decolorization rate. In addition, the collision of the dye molecules with each other does not play a role in this process.

Therefore, the second-order kinetics could not model the process as well as the first-order kinetics.

By studying previous research in the field of oxidation and advanced oxidation processes, it is clear that the common model of pollutant removal in these processes is usually first-order or pseudo-first-order kinetics ([Kishimoto et al., 2005](#); [Panizza et al., 2007](#); [Cuiping et al., 2011](#); [Basiri Parsa et al., 2014](#); [Alabdraba et al., 2020](#)).

5. Conclusions

This study investigated the decolorization of P4R azo dye-containing water using ozone–Electro-Fenton hybrid process, and compared it with each of the ozonation and Electro-Fenton processes alone. The optimum hybrid process performance was observed at an electrolyte concentration of 2.5 mM, initial pH of 3, ferrous ion concentration of 1 mM, current density of 6.25 mA/cm², and ozone injection rate of 2 g/h. Under these conditions, approximately 100% decolorization was achieved after 60 min, whereas ozonation and Electro-Fenton under their respective optimum conditions achieved no more than 89% and 51%, orderly, even after 90 min. This comparison further confirmed a clear synergistic effect, and proved the superior performance of the hybrid process over the individual processes.





حذف رنگ از آب حاوی رنگزای آزو Ponceau 4R با استفاده از فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون: مطالعه تأثیر پارامترهای عملیاتی و سینتیک فرایند

میر محمد عظیمی خطیبانی^۱، مریم حسنی زنوزی^{۲*}، سروش دیانی نجف‌آبادی^۱

۱- کارشناسی ارشد، گروه آب و محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- استادیار، گروه آب و محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

(نویسنده مسئول) mhzonoozi@iust.ac.ir



<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.588230.3560>

مقاله پژوهشی

چکیده

هدف از انجام این پژوهش، بررسی حذف رنگ از آب حاوی رنگزای آزو Ponceau 4R با استفاده از فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون و مقایسه آن با هریک از فرایندهای ازن‌زنی و الکتروفتون به تنهایی بود. آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته و بر اساس روش OFAT انجام شد. تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت الکترولیت سدیم سولفات (Na_2SO_4) (۲۵/۰، ۲/۵ و ۱/۰۵ mM)، pH اولیه (۳، ۷ و ۸/۵)، غلظت یون فروس (Fe^{2+}) (۱/۰، ۱ و ۲/۰ mM)، چگالی جریان اعمالی (۱/۰۵، ۶/۲۵ و ۱۴/۶ mA/cm^2) و نرخ تزریق ازن (۲/۰، ۲ و ۴ g/h) بر بازدهی فرایند ارزیابی شد. در همه آزمایش‌ها، غلظت اولیه رنگزا برابر با $200 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ و مدت زمان واکنش تا ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد. تحت مقدار بهینه پارامترهای عملیاتی (غلظت الکترولیت: ۲/۵ mM، pH معادل ۳، غلظت یون فروس: ۱ m، چگالی جریان: ۶/۲۵ mA/cm^2 ، نرخ تزریق ازن: ۲ g/h)، بازدهی حذف رنگ در سیستم هیبریدی ازن-الکتروفتون تنها پس از گذشت ۶۰ دقیقه از زمان واکنش به حدود ۱۰۰ درصد رسید. در مقایسه، هریک از فرایندهای ازن‌زنی و الکتروفتون، پس از ۹۰ دقیقه واکنش تحت شرایط بهینه خود، نتوانستند به ترتیب بیش از ۸۹ و ۵۱ درصد حذف رنگ داشته باشند. همچنین نتایج نشان داد که افزایش زمان واکنش تا ۹۰ دقیقه، نامطلوب بودن مقدار همه پارامترهای عملیاتی موردسنجش به جز نرخ تزریق ازن را جبران می‌کند. این نتیجه، نقش کلیدی ازن را در تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل ($\text{OH}^\cdot$) در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون آشکار ساخت. بررسی مدل‌های سینتیکی نشان داد که سینتیک مرتبه اول با ضریب هم‌بستگی (R^2) ۰/۹۹۴، در مقایسه با سینتیک مرتبه دوم با ضریب هم‌بستگی ۰/۵۷۵، از قابلیت بسیار بهتری در تخمین بازدهی فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون عملکرد بسیار بهتری نسبت به هر یک از دو فرایند ازن‌زنی و الکتروفتون نشان داد و با ایجاد هم‌افزایی بین دو فرایند، موجب افزایش سرعت واکنش و دستیابی به رنگ‌زدایی کامل در مدت زمان کوتاه شد. از این رو، می‌توان این فرایند هیبریدی را به عنوان جایگزین مناسبی برای سایر روش‌های حذف رنگزا، که عموماً از سرعت کم و عدم دستیابی به حذف کامل آلاینده رنج می‌برند، در نظر گرفت. همچنین، انجام پژوهش در خصوص ابعاد فنی و اقتصادی سیستم هیبریدی ازن-الکتروفتون، برای پیاده‌سازی فرایند در مقیاس واقعی، ارزشمند بود.

واژه‌های کلیدی:

اکسیداسیون پیشرفته،
فاضلاب حاوی رنگزا،
رنگزای آزو Ponceau
4R، ازن‌زنی، الکتروفتون،
فرایند هیبریدی ازن-
الکتروفتون



دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۱۷

اصلاح: ۱۴۰۵/۱/۲۰

پذیرش: ۱۴۰۵/۲/۷

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

عظیمی خطیبانی، م. م.، حسنی زنوزی، م. م.، دیانی نجف‌آبادی، س. س.، ۱۴۰۵، حذف رنگ از آب حاوی رنگزای آزو Ponceau 4R با استفاده از فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون: مطالعه تأثیر پارامترهای عملیاتی و سینتیک فرایند.

آب و فاضلاب. ۳۷ (۱)، ۷۹-۱۰۰.

<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.588230.3560>



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

۱- مقدمه

پساب صنایع نساجی به دلیل محتوای قابل توجهی از مواد رنگزا و سایر ترکیبات آلی مقاوم، جامدات معلق، نوسانات شدید pH و حتی حضور برخی ترکیبات سمی، به عنوان یکی از مهم ترین منابع آلاینده های محیط های طبیعی به ویژه بدنه های آبی به شمار می رود (Koparal et al., 2007). عموم رنگزها به دلیل ساختار شیمیایی مقاوم، اغلب در برابر روش های مرسوم تصفیه به ویژه روش های بیولوژیکی مقاوم هستند (Carneiro et al., 2005, De Oliveira et al., 2011) و ورود این آلاینده ها به منابع پذیرنده موجب تغییر رنگ آب، کاهش شفافیت، ممانعت در برابر نفوذ نور به اکوسیستم آبی و تهدید سلامت آبزیان و متعاقباً انسان می شود (Kishimoto et al., 2005, Muthukumar et al., 2007).

از میان انواع مختلف رنگزها، رنگزهای آزو بزرگ ترین گروه را تشکیل داده و در صنایع نساجی، غذایی، چرم، کاغذ، پلاستیک، داروسازی و لوازم آرایشی کاربرد گسترده ای دارند. این ترکیبات دارای دست کم یک پیوند آزو ($-N=N-$) در ساختار شیمیایی خود هستند که با سیستم های آروماتیک مزدوج شده اند (De Souza et al., 2010). رنگزهای آزو به شدت در برابر تجزیه بیولوژیکی هوازی مقاوم هستند. این رنگزها اگرچه در شرایط بی هوازی قابل تجزیه هستند، اما محصولات جانبی حاصل نظیر آمین های آروماتیک، سمی تر از خود رنگزای اولیه بوده و مشکلات زیست محیطی و بهداشتی جدی ایجاد می کنند (Azbar et al., 2004, De Souza et al., 2010). به علاوه، رنگزهای آزو در برابر نور مرئی و فرابنفش نیز مقاومت بالایی دارند (Madhavan et al., 2010). بنابراین حذف مؤثر رنگزهای آزو از فاضلاب های صنعتی یکی از مسائل محیط زیستی حائز اهمیت است.

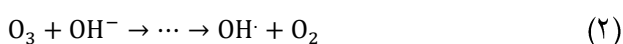
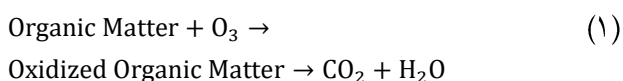
در سال های اخیر، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ به دلیل توانایی بالا در تجزیه آلاینده های آلی مقاوم مورد توجه قرار گرفته اند. این فرایندها از طریق تولید رادیکال های بسیار فعال، به ویژه رادیکال هیدروکسیل ($OH^\bullet$) با پتانسیل اکسیداسیون بالا ($V/8.0$)، عمل می کنند و قادرند اکثر ترکیبات آلی را با سرعت بالا و بدون گزینش تجزیه کنند (Kusic et al., 2006, Rosenfeldt et al., 2006, Cañizares et al., 2009, De Souza

et al., 2010) از مهم ترین روش های اکسیداسیون پیشرفته می توان به ازن زنی، ازن/UV، ازن/ H_2O_2 ، ازن/الکترولیز، فرایند فنتون و فتوکاتالیست ها اشاره کرد (Kusic et al., 2006, Rosenfeldt et al., 2006).

ازن زنی یکی از روش های کلیدی AOP به شما می رود و به دلیل قدرت اکسیدکنندگی بالای ازن، قابلیت تجزیه رنگزها و مواد آلی مقاوم را دارد. پتانسیل استاندارد کاهش ازن در محیط اسیدی برابر با $V/0.7$ و در محیط قلیایی در حدود $V/1.25$ است (Kishimoto et al., 2005).

اکسیداسیون با ازن شامل دو مسیر است: (۱) اکسیداسیون مستقیم که طی آن ازن مستقیماً با پیوندهای دوگانه، گروه های آروماتیک فعال و پیوندهای الکترون غنی واکنش می دهد و (۲) اکسیداسیون غیرمستقیم که طی آن رادیکال های هیدروکسیل ($OH^\bullet$) تولید شده به واسطه واکنش ازن با یون های هیدروکسیل (OH^-)، مسئول تخریب و تجزیه آلاینده های آلی هستند. اکسیداسیون مستقیم ازن واکنش غالب در محیط اسیدی و اکسیداسیون غیرمستقیم (تولید رادیکال $OH^\bullet$) واکنش غالب در شرایط بازی هستند (Gunten, 2003, Kusic et al., 2006).

نمایش عمومی و خلاصه شده مسیرهای مذکور به ترتیب در معادلات ۱ و ۲ نشان داده شده است (Gunten, 2003). مزایای اکسیداسیون با ازن شامل عدم تولید لجن، حذف کامل آلاینده آلی، سرعت بالای واکنش، عدم نیاز به مواد شیمیایی خطرناک و حذف آسان ازن باقیمانده به دلیل تبدیل سریع آن به اکسیژن است (Panizza et al., 2007, Jung et al., 2010). باین حال هزینه بالای تولید ازن، ترکیب این فرایند با سایر روش ها برای افزایش کارایی و کاهش هزینه را الزامی می کند (De Souza et al., 2010).



روش های الکترواکسیداسیون، از دیگر انواع AOP هستند که به دلیل سهولت اجرا و کنترل، هزینه کم و عدم تولید آلاینده های ثانویه،

¹ Advanced Oxidation Process (AOP)



منجر به تولید $\text{OH}^\cdot$ می شود (Gunten, 2003, Brillas and Martínez-Huitle, 2015). این واکنش که با عنوان پراکسون^۱ شناخته می شود (معادله ۶) باعث شتاب تجزیه ازن و افزایش شدید غلظت $\text{OH}^\cdot$ در محیط واکنش می شود. به علاوه، گونه های حد واسط نظیر هیدروپراکسید ($\text{HO}_2^\cdot$) نیز در واکنش پراکسون تولید می شوند که اگرچه قابلیت اکسندگی کمتر نسبت به $\text{OH}^\cdot$ دارند، اما می توانند به طور غیرمستقیم موجب تقویت زنجیره رادیکالی شده و به اکسیداسیون آلاینده ها کمک کنند.



مکانیسم پیشنهادی دیگری نیز توسط ژو و همکاران ارائه شده که مطابق با معادلات ۷ تا ۹ نشان می دهد در سیستم هیبریدی ازن-الکتروفتون، واکنش ازن با یون Fe^{2+} تحت شرایط pH اسیدی، رادیکال آزاد هیدروکسیل تولید می کند (Zhou et al., 2016).

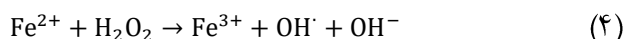


به عبارت دیگر، در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون، ازن نه تنها خود می تواند از طریق اکسیداسیون مستقیم و یا با تولید رادیکال آزاد $\text{OH}^\cdot$ (با توجه به شرایط pH) در فرایند مشارکت کند (معادلات ۱ و ۲)، بلکه می تواند با H_2O_2 و یا با یون Fe^{2+} حاصل از فرایند الکتروفتون نیز وارد واکنش شود و از این مسیرها رادیکال آزاد $\text{OH}^\cdot$ بیشتری را در محیط واکنش تولید کند (معادلات ۶ تا ۹). در همین راستا، مکانیسم های پیشنهادی دیگری نیز ارائه شده که همگی گویای هم افزایی دو فرایند ازن زنی و الکتروفتون در تولید رادیکال هیدروکسیل هستند.

به عنوان روش هایی کارآمد و دوستدار محیط زیست در حذف آلاینده ها شناخته می شوند (Jung et al., 2010).

در الکترواکسیداسیون مستقیم، آلاینده ها در سطح یا ناحیه نزدیک آند و از طریق رادیکال های هیدروکسیل یا گونه های اکسیژن فعال جذب شده سطحی، اکسید می شوند؛ اما در الکترواکسیداسیون غیرمستقیم، با توجه به ترکیب الکترولیت، ترکیبات اکسیدکننده قوی مانند کلر فعال یا سایر گونه های واکنش پذیر در ناحیه نزدیک آند در محلول تولید شده و باعث تجزیه سریع آلاینده ها می شوند (Chen and Sheu, 2004, Panizza et al., 2007).

فرایند الکتروفتون یکی از انواع الکترواکسیداسیون غیرمستقیم است که در آن رادیکال های هیدروکسیل و سایر ترکیبات اکسیدکننده تحت حضور پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و یون فروس (Fe^{2+}) به صورت الکتروشیمیایی تولید می شوند (Mansour et al., 2014, Puga et al., 2021). در این فرایند، ابتدا H_2O_2 به صورت الکتروشیمیایی در کاتد و تحت شرایط اسیدی تولید می شود (معادله ۳). سپس در آند یون Fe^{2+} با H_2O_2 واکنش داده، ضمن اکسید شدن به یون فریک (Fe^{3+})، رادیکال آزاد هیدروکسیل $\text{OH}^\cdot$ را تولید می کند (معادله ۴). در نهایت، Fe^{3+} در کاتد احیا شده و مجدداً تبدیل به Fe^{2+} می شود (معادله ۵). طبق پژوهش های گذشته، فرایند الکتروفتون قابلیت بالایی در معدنی سازی آلاینده های آلی و اکسیداسیون کامل آن ها به CO_2 دارد (García-Espinoza et al., 2021, Oturan, 2021).



ترکیب دو فرایند ازن زنی و الکتروفتون (ازن-الکتروفتون)، به عنوان یک فرایند هیبریدی نوین و هم افزا، توانایی تولید مقدار بیشتری از رادیکال های $\text{OH}^\cdot$ را در مقایسه با مجموع هریک از دو فرایند به تنهایی دارد (Basiri Parsa and Abbasi, 2012). یک منشأ مهم این هم افزایی، تولید H_2O_2 در کاتد و واکنش آن با O_3 است که

^۱ Peroxone Reaction

بازدهی حذف COD داشته و نیز، به دلیل برهم‌کنش این دو پارامتر، فرایند پروکسون عملکرد ضعیف‌تری نسبت به ازن‌زنی تنها داشته است (Abdolkarimi-Mahabadi and Bayat, 2024).

باوجود انجام پژوهش‌های گذشته، هنوز اطلاعات محدودی درباره عملکرد سامانه هیبریدی ازن-الکتروفنتون در حذف رنگ‌زا، به‌ویژه رنگ‌زاهای آزو، وجود دارد. همچنین، اثر هم‌افزایی این دو فرایند، نقش پارامترهای عملیاتی کلیدی و رفتار سینتیکی در قالب یک پژوهش یکپارچه بررسی نشده و همچنان نیازمند مطالعه بیشتر است. رنگ‌زای P4R^۵ یک رنگ‌زای آزوی آنیونی با یک پیوند آزو است که در صنایع کاغذ، پلاستیک، لاستیک و نساجی کاربرد دارد (Do et al., 2022). این رنگ‌زا به دلیل سمیت بالا، جهش‌زایی و سرطان‌زایی یکی از آلاینده‌های دارای اهمیت به شمار می‌رود (Wakelyn, 2007, Paba et al., 2021). روش‌های متعددی برای حذف این رنگ‌زا بررسی شدند که از جمله می‌توان به فنتون، اکسیداسیون ترکاتالیزوری، فتوکاتالیست و فتوفنتون اشاره کرد (Shaban et al., 2017, Chowdhury and Bhattacharyya, 2019).

از آنجایی که تاکنون کارایی فرایند هیبریدی ازن-الکتروفنتون برای تجزیه و تخریب این رنگ‌زا و نیز بسیاری دیگر از رنگ‌زاهای آزو بررسی نشده است، در پژوهش حاضر عملکرد فرایند هیبریدی ازن-الکتروفنتون به‌عنوان یک فرایند هم‌افزا برای رنگ‌زدایی از آب حاوی رنگ‌زای P4R بررسی شد و کارایی آن نسبت به عملکرد هریک از فرایندهای ازن‌زنی و الکتروفنتون به‌تنهایی ارزیابی و مقایسه شد. برای این منظور، تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل pH، چگالی جریان، نرخ ازن‌زنی، غلظت یون فروس (Fe^{2+}) و نیز غلظت الکترولیت بر بازدهی حذف رنگ بررسی شد و همچنین در ادامه، سینتیک حذف رنگ بررسی و نتایج آن تحلیل شد.

۲- روش پژوهش

۲-۱- مواد شیمیایی، لوازم و آنالیزها

رنگ‌زای P4R از شرکت کیمیا تجارت آرکا تهیه شد و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی استفاده شد. جدول ۱ مشخصات شیمیایی این

مطالعات متعددی درباره کاربرد فرایندهای ازن‌زنی، فنتون، فتوفنتون و الکتروفنتون برای حذف رنگ‌زاهای مختلف انجام شده است (Cuiping et al., 2011, Shen et al., 2017, Zhou, 2020, Gujar and Gogate, 2021, Tanveer et al., 2022, Abdolkarimi-Mahabadi and Bayat, 2024, Herrera-Chávez et al., 2025).

به‌طور مثال Cuiping و همکاران کارایی فرایندهای ازن‌زنی (O_3)، ازن/فرابنفش (UV/O_3) و ازن/فراصوت (US/O_3) را در حذف رنگ‌زای Rhodamine B بررسی کرده و نشان دادند که فرایند UV/O_3 عملکرد بهتری در حذف رنگ و اکسیژن‌خواهی شیمیایی^۱ نسبت به دو فرایند دیگر داشته است (Cuiping et al., 2011).

در پژوهشی دیگر، Shen و همکاران فرایند ترکیبی ازن/فنتون ($O_3/Fenton$) را برای تخریب رنگ‌زای Acid Blue 25 بررسی کردند و با استفاده از روش رویه پاسخ^۲، اثر متقابل پارامترهای مؤثر را بررسی کردند (Shen et al., 2017).

همچنین، Gujar و Gogate کارایی فرایندهای اکسیداسیون هیبریدی مبتنی بر فراصوت^۳، فنتون و ازن را برای تصفیه و حذف COD از فاضلاب واقعی صنایع رنگ بررسی و گزارش کردند که افزودن O_3 به فرایند $US/Fenton$ موجب تسریع فرایند و کاهش قابل‌توجه زمان تصفیه شد (Gujar and Gogate, 2021).

پژوهش Tanveer و همکاران نیز در رابطه با کارایی سامانه الکتروانفکاد^۴ در ترکیب با فرایندهای ازن‌زنی، فنتون و فتوفنتون برای تصفیه فاضلاب واقعی نساجی بود. آن‌ها فرایند ECS/Photo-Fenton را به دلیل مصرف انرژی کمتر به‌عنوان گزینه‌ای کارآمدتر و اقتصادی‌تر معرفی کردند (Tanveer et al., 2022).

در پژوهشی دیگر، عبدالکریمی مهابادی و بیات نیز از فرایند ازن‌زنی برای تصفیه تکمیلی فاضلاب کارخانه کاغذسازی استفاده و گزارش کردند که نرخ تزریق زنی و pH بیشترین تأثیر را بر بازدهی حذف COD داشته است (Abdolkarimi-Mahabadi and Bayat, 2023).

همین نویسندگان پژوهش دیگری در خصوص بهینه‌سازی فرایند پروکسون (پراکسید هیدروژن-ازن‌زنی) برای تصفیه تکمیلی فاضلاب کارخانه کاغذسازی انجام دادند. آن‌ها گزارش کردند که نرخ تزریق ازن و مقدار H_2O_2 بیشترین تأثیر را بر

⁴ Electrocoagulation (ECS)

⁵ Ponceau 4R (P4R)

¹ Chemical Oxygen Demand (COD)

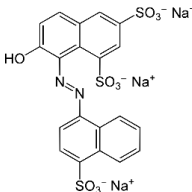
² Response Surface Methodology (RSM)

³ Ultrasound (US)



جدول ۱- مهم‌ترین مشخصات شیمیایی رنگ‌زای P4R

Table 1. The most important chemical characteristics of P4R dye

Property	Value
Chemical structure	
Molar mass ($G \cdot Mol^{-1}$)	604.46
Chemical formula	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$
C.I. number	16255

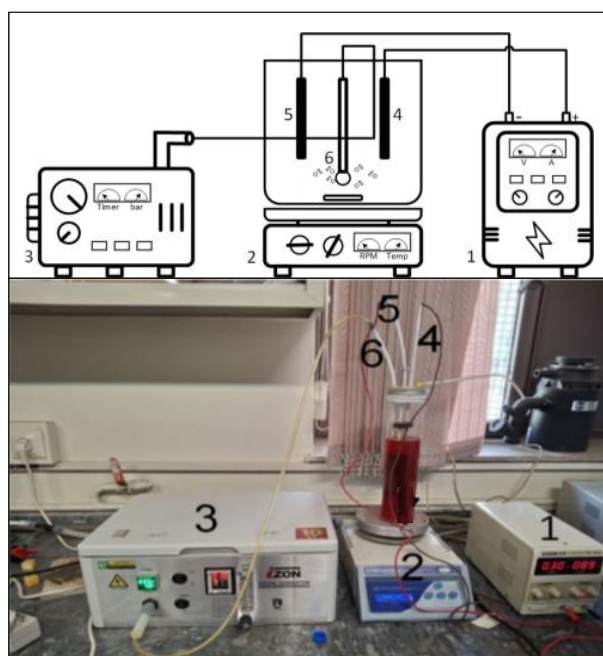


Fig. 1. The laboratory system used including: 1) power supply, 2) magnetic stirrer, 3) ozone generator, 4) anode electrode, 5) cathode electrode, 6) ozone diffuser

شکل ۱- سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده شامل: (۱) منبع تغذیه، (۲) همزن مغناطیسی، (۳) دستگاه ازن‌ساز، (۴) الکترود آند، (۵) الکترود کاتد، (۶) دیفیوزر ازن

است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، دو صفحه ورق کربن گرافیتی با ابعاد 3×8 سانتی‌متر به‌عنوان آند و کاتد با فاصله ۵ سانتی‌متر در دو سمت سلول قرار گرفتند. گاز ازن از هوا توسط دستگاه ازن‌ساز $iZON$ (ساخت ایران) با حداکثر نرخ تزریق 2 g/h تولید شد و از طریق دیفیوزر به راکتور وارد شد. آزمایش‌ها به‌صورت ناپیوسته و بر اساس روش تک پارامتری

رنگ‌زا را نشان می‌دهد. سایر مواد شیمیایی شامل سدیم سولفات (Na_2SO_4)، فروس سولفات ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)، اسید هیدروکلریک (HCl) و هیدروکسید سدیم ($NaOH$) دارای گرید آزمایشگاهی بوده و از برند تجاری مرک آلمان خریداری شدند. آزمایش‌ها در دمای اتاق و با استفاده از یک راکتور ناپیوسته با حجم مؤثر ۵۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. نمای شماتیک و تصویر واقعی راکتور در شکل ۱ ارائه شده

جدول ۲- پارامترهای مورد بررسی و سطوح مورد سنجش آنها

Table 2. Parameters and their evaluated levels

Parameter	Evaluated levels
Electrolyte concentration (Na ₂ SO ₄), mM	0.25, 2.5, 25
Current intensity*, A	0.05, 0.3, 0.7
Ferrous ion concentration (FeSO ₄ ·7H ₂ O), mM	0.1, 1, 10
pH	3, 7, 8.5
Ozone injection rate ($\frac{g}{h}$)	0.2, 1, 2
Reaction time (min)	5, 15, 30, 60, 75, 90

* Equal to current densities of 1.05, 6.25, 14.6 $\frac{mA}{cm^2}$, based on the sum of two faces of an electrode: $2 \times (3 \times 8) \text{ cm}^2$

۲-۲- روابط سینتیک حذف رنگزا

در این بخش، سینتیک مرتبه اول و دوم برای تخمین بازدهی حذف رنگ در فرایند هیبریدی بررسی شد. بر این اساس، سینتیک مرتبه اول به صورت معادله ۱۱ قابل بیان است (Foo and Hameed, 2010)

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \times C \quad (11)$$

که در آن

C غلظت رنگزا (mg/L)، t زمان ماند هیدرولیکی (min) و k_1 ثابت سینتیک مرتبه اول بر حسب $(\frac{1}{min})$ است. با انتگرال گیری از معادله ۱۱، فرم خطی رابطه به صورت معادله ۱۲ قابل باز نویسی است

$$\ln C = -k_1 \times t + \ln C_0 \quad (12)$$

که در آن

مقدار k_1 را می توان از شیب منحنی ترسیم شده ($\ln C$) در مقابل t به دست آورد.

همچنین، سینتیک مرتبه دوم برای حذف رنگ را می توان با معادله ۱۳ بیان کرد (Foo and Hameed, 2010)

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 \times C^2 \quad (13)$$

OFAT^۱ انجام شد. فاضلاب مدل با استفاده از آب دیونیزه تهیه و در هر آزمایش به مدت ۹۰ دقیقه در راکتور تصفیه شد. سدیم سولفات به عنوان الکترولیت استفاده شد. نمونه ها در بازه های زمانی ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه از راکتور برداشت شدند. غلظت رنگزا از طریق اندازه گیری جذب در طول موج بیشینه رنگزا (۵۰۲ nm) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر Palintest 9100UV-Vis (ساخت انگلستان) اندازه گیری شد. pH اولیه فاضلاب مدل با استفاده از محلول های رقیق اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم به وسیله pH متر CyberScan PC 510 Meter (Eutech Instruments) تنظیم شد. همچنین از این دستگاه برای اندازه گیری هدایت الکتریکی^۲ استفاده شد. جریان الکتریکی توسط منبع تغذیه ای از مدل ZHAOXIN (ساخت چین) تأمین شد (شکل ۱).

در این پژوهش تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت الکترولیت، pH، غلظت یون فروس، چگالی جریان، نرخ تورق ازن و زمان تصفیه بررسی شد. سطوح مورد بررسی پارامترها در جدول ۲ ارائه شده است. غلظت رنگزا در تمام آزمایش ها ثابت و برابر با ۲۰۰ mg/L لحاظ شد.

درصد حذف رنگ^۳ با استفاده از معادله ۱۰ تعیین شد که در آن C_0 و C به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی رنگزا در فاضلاب مدل هستند.

$$\text{decolorization efficiency (\%)} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (10)$$

¹ One Factor at a Time (OFAT)

² Electrical Conductivity (EC)

³ Decolorization Efficiency



که در آن

k_2 نشان‌دهنده ثابت سینتیک مرتبه دوم بر حسب $(\frac{L}{mg \text{ dye} \times min})$ است. معادله ۱۳ را می‌توان به صورت معادله ۱۴ ساده‌سازی کرد

$$\frac{1}{C} = k_2 \times t + \frac{1}{C_0} \quad (14)$$

مطابق با معادله ۱۴، شیب خطی که از ترسیم $\frac{1}{C}$ در مقابل t به دست می‌آید، برابر با k_2 خواهد بود.

۳-۲- محدودیت‌های پژوهش

از جمله مهم‌ترین محدودیت‌های این پژوهش می‌توان به این موارد اشاره کرد: با توجه به تعدد پارامترهای اثرگذار، صرفاً پنج پارامتر شامل غلظت الکترولیت، چگالی جریان، pH، غلظت یون فروس و نرخ تزریق ازن، به‌منظور ارزیابی نحوه تأثیر بر عملکرد فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون لحاظ شد. سایر پارامترها نظیر غلظت اولیه رنگ‌زا، جنس، ابعاد، تعداد و چیدمان الکترودها و نیز نوع الکترولیت، ثابت در نظر گرفته شد. تأثیر هر یک از پارامترهای موردبررسی، در سه سطح موردسنجش قرار گرفت. حداکثر نرخ تزریق ازن توسط دستگاه ازن‌ساز مورداستفاده برابر با 2 g/h بود. آزمایش‌ها عمدتاً دو بار و مواردی که نسبت به صحت نتیجه آن‌ها تردید وجود داشت، سه بار تکرار شد. غلظت اولیه یون فروس به‌عنوان معیاری برای میزان فراهم بودن یون فروس در محیط واکنش در نظر گرفته شد. به همین ترتیب، نرخ تزریق ازن به‌عنوان معیاری برای میزان فراهم بودن ازن محلول در محیط واکنش لحاظ شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت الکترولیت

فاضلاب‌های شهری و صنعتی، عموماً حاوی مقدار قابل‌توجهی نمک هستند. با این وجود، انواع نمک‌ها معمولاً به‌عنوان الکترولیت و به‌منظور افزایش رسانایی آب یا فاضلاب برای بهبود عملکرد فرایندهای تصفیه استفاده می‌شوند (Basiri Parsa et al., 2014). پژوهش‌های اخیر نشان داده‌اند که استفاده از Na_2SO_4 به‌عنوان الکترولیت در فرایندهای اکسیداسیون الکتروشیمیایی، می‌تواند منجر به تولید گونه‌های سولفات/پرسولفات فعال (SO_4^- و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) نیز

شود. این گونه‌ها در تخریب ترکیبات آلی سخت تجزیه مؤثر هستند (Saha et al., 2022, Najafinejad et al., 2023). واکنش Na_2SO_4 در فرایند الکترواکسیداسیون به صورت معادلات ۱۵ و ۱۶ پیشنهاد شده است (Divyapriya and Nidheesh, 2021). معادله ۱۵ مربوط به اکسیداسیون مستقیم سولفات در آند و تولید رادیکال سولفات است و معادله ۱۶ تشکیل یون پرسولفات در اثر واکنش دو رادیکال سولفات را نشان می‌دهد.



در پژوهش حاضر، تأثیر غلظت الکترولیت Na_2SO_4 در سیستم هیبریدی ازن-الکتروفتون تحت مقدار ۲/۵، ۲۵ و ۰/۲۵ mM و معادل با مقدار رسانایی ۸۶، ۶۳۱ و ۲۵۳۰ $\mu\text{S/cm}$ بررسی شد. سایر پارامترها با مقدار: نرخ تزریق ازن $2 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ ، غلظت یون فروس 1 mM ، شدت جریان 3 A ، چگالی جریان $6/25 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ، غلظت اولیه رنگ‌زا $200 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ و pH معادل ۳، لحاظ شدند. غلظت رنگ‌زا و کارایی حذف (RE) در فواصل زمانی ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه موردسنجش قرار گرفتند. نتایج در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تحت همه غلظت‌های مورد بررسی الکترولیت، کاهش غلظت رنگ‌زا و افزایش کارایی حذف با زمان، مشهود است. اما بالاترین کارایی حذف رنگ تحت غلظت $2/5 \text{ mM}$ الکترولیت رخ داده و در مقابل کمترین درصد حذف تحت غلظت $0/25 \text{ mM}$ به دست آمده است. به عبارت دیگر، غلظت‌های بسیار زیاد و بسیار کم الکترولیت مصرفی باعث کاهش کارایی سیستم، به‌ویژه تا دقیقه ۶۰ واکنش شده و این نکته اهمیت تنظیم و پیدا کردن غلظت بهینه برای الکترولیت را نشان می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش مدت‌زمان واکنش به بیش از ۶۰ دقیقه، بازدهی حذف رنگ تحت سه غلظت الکترولیت به هم نزدیک شده است. به عبارت دیگر، افزایش زمان واکنش، کمبود و یا مازاد بودن غلظت الکترولیت را جبران کرده است.

نتایج این بخش نشان می‌دهد که با افزایش رسانایی محلول تحت افزایش غلظت الکترولیت Na_2SO_4 از $0/25 \text{ mM}$ به $2/5 \text{ mM}$ ، انتقال جرم یون‌ها به الکتروود تسهیل شده و احتمالاً

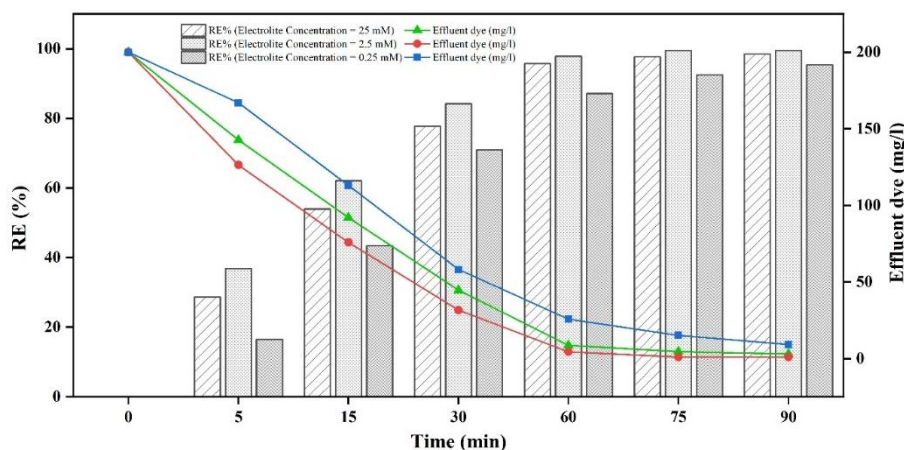


Fig. 2. The effect of electrolyte concentration on decolorization efficiency in the ozone–electro–fenton hybrid process

شکل ۲- تأثیر غلظت الکترولیت بر کارایی حذف رنگ در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفنتون

می‌دهد. مطابق با شکل، با افزایش چگالی جریان از $1/0.5$ تا $6/25 \frac{mA}{cm^2}$ ، بازدهی فرایند بهبود یافت و با افزایش بیشتر به $14/6$ درصد حذف کمتری به دست آمد. اما به‌طور کلی، اختلاف مقدار بازدهی مشاهده شده تحت تغییرات چگالی جریان، فقط در دقایق اولیه (۵ تا ۳۰ دقیقه ابتدایی) مشهود بود و با گذشت زمان، درصدهای حذف رنگ به یکدیگر نزدیک شدند. به عبارت دیگر، مشابه آنچه برای غلظت الکترولیت مشاهده شد، در این مرحله نیز افزایش زمان واکنش، کمبود و یا مازاد بودن چگالی جریان را جبران کرده است.

بر اساس پژوهشی که Herrera-Chavez و همکاران بر روی حذف آلاینده‌های دارویی با استفاده از فرایندهای متوالی فتوالکتریفنتون خورشیدی و ازن‌زنی انجام دادند، با افزایش چگالی جریان از ۲۰ به $60 \frac{mA}{cm^2}$ در فرایند فتوالکتریفنتون، واکنش کاهش اکسیژن در قطب کاتد (مطابق با معادله ۳) تقویت شده و افزایش غلظت H_2O_2 در سیستم را در پی داشته است. آن‌ها دلیل این امر را افزایش اکسیداسیون قطب آند و تولید بیشتر الکترون ناشی از اعمال چگالی جریان بالاتر بیان کردند (Herrera-Chavez et al., 2005).

نتایج به دست آمده در این بخش از پژوهش حاضر نیز در تطابق با پژوهش‌های گذشته بوده و نشان می‌دهد که با افزایش چگالی جریان از $1/0.5$ به $6/52 \frac{mA}{cm^2}$ ، نرخ تولید H_2O_2 و متعاقباً تولید اکسیدان‌هایی مانند رادیکال هیدروکسیل ($OH^\cdot$) و یا گونه‌های دیگر

واکنش‌های اکسیداسیون غیرمستقیم به واسطه رادیکال‌های سولفات/پرسولفات، در تخریب رنگ‌زا مشارکت کرده است؛ اما از طرفی، مشاهده شد که با افزایش بیشتر غلظت الکترولیت به 25 mM ، به دلایلی همچون گرفتگی و پوشش سطح الکترود توسط یون SO_4^{2-} و همچنین رقابت یونی و کاهش دسترسی آلاینده به سطح الکترود (Panizza et al., 2007)، بازدهی کاهش می‌یابد.

۲-۳- تأثیر چگالی جریان

در این پژوهش تأثیر چگالی جریان بر بازدهی فرایند تحت سه مقدار $1/0.5$ ، $6/25$ و $14/6 \frac{mA}{cm^2}$ ، متناظر با شدت جریان‌های 0.05 ، 0.3 و 0.7 A بررسی شد. سایر پارامترها با مقدار: نرخ تزریق ازن $2 \frac{g}{h}$ ، غلظت یون فروس 1 mM ، غلظت الکترولیت $2/5$ ، غلظت اولیه رنگ‌زا $200 \frac{mg}{L}$ و pH معادل ۳، لحاظ شدند. چگالی جریان بر اساس معادله ۱۷ محاسبه شد

$$J = \frac{I}{A} \quad (17)$$

که در آن

I چگالی جریان، I شدت جریان و A سطح فعال الکترود در تماس با محلول معادل با مجموع دو وجه یک الکترود $2 \times (3 \times 8) \text{ cm}^2$ است. شکل ۳ تأثیر چگالی جریان بر بازدهی حذف رنگ را نشان



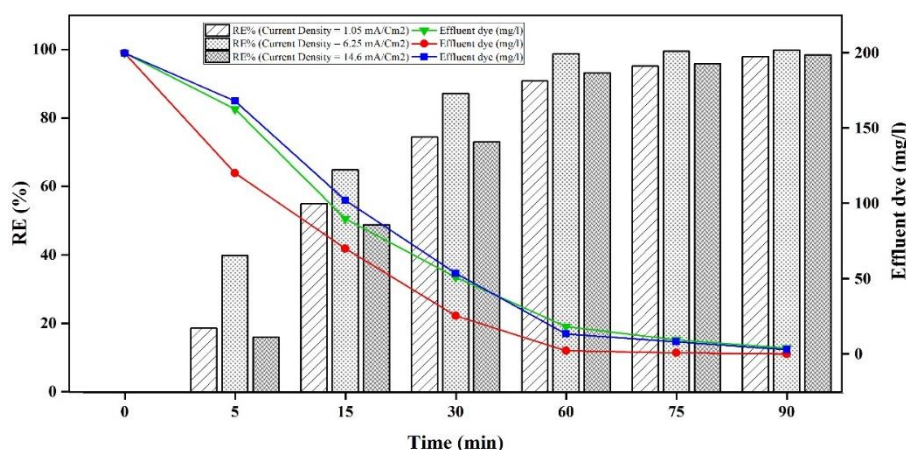
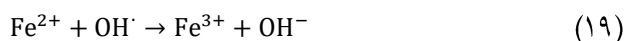


Fig. 3. Effect of current density on decolorization efficiency in the ozone-electro-fenton hybrid process

شکل ۳- تأثیر چگالی جریان بر کارایی حذف رنگ در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفنتون

مسئله، به‌طورکلی می‌توان گفت که افزایش اولیه بازدهی حذف رنگ و کاهش متعاقب آن تحت تأثیر دو مرحله افزایش چگالی جریان، هریک حاصل برآیند مجموعه‌ای از واکنش‌های وابسته به جریان الکتریسیته بوده است که برخی از آن‌ها هم سو با حذف رنگ و برخی دیگر به زیان فرایند بوده‌اند.



۳-۳- تأثیر غلظت یون فروس

در این مرحله از پژوهش، غلظت Fe^{2+} از ۰/۱ به ۱ mM و نیز به ۱۰ mM افزایش داده شد و سایر پارامترها با مقدار: نرخ تزریق ازن $\frac{2}{h}$ ، چگالی جریان $\frac{6}{25} \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ، غلظت الکترولیت ۲/۵ mM، غلظت اولیه رنگ از $\frac{200}{L} \frac{\text{mg}}{L}$ و pH معادل ۳ لحاظ شدند. لازم به ذکر است که تولید و مصرف یون فروس در فرایند فنتون و الکتروفنتون، امری پویا است؛ اما با این وجود، غلظت اولیه یون فروس به‌عنوان معیاری از میزان فراهم بودن آن در محیط واکنش در نظر گرفته شد.

نتایج به دست آمده نشان داد که بازدهی حذف رنگ به غلظت اولیه یون فروس بستگی دارد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، افزایش غلظت Fe^{2+} از ۰/۱ به ۱ mM، بازدهی فرایند را در دقیقه ۳۰ واکنش از ۶۲ به ۸۵ درصد افزایش داد. این رفتار به

افزایش یافته و در نهایت منجر به افزایش نرخ واکنش و بهبود حذف رنگ شده است.

اما از سوی دیگر مشاهده شد که با افزایش بیشتر چگالی جریان از $\frac{6}{25} \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ به $\frac{14}{6} \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ، بازدهی فرایند کاهش یافته است. Zwane و همکاران که طی پژوهشی بر روی حذف تتراسایکلین توسط فرایندهای ترکیبی الکتروفنتون و اکسیداسیون آندی به نتیجه مشابهی رسیدند، دلیل این امر را کاهش توانایی اکسیداسیون فرایندها به دلیل افزایش واکنش‌های مزاحم و رقابتی تحت مقدار شدت جریان بالا گزارش کردند که موجب می‌شود رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده بدون کمک مؤثر به معدنی شدن مواد آلی مصرف شوند. آن‌ها همچنین مشاهدات خود را به از دست رفتن رادیکال‌های هیدروکسیل به دلیل دیمریزاسیون و تشکیل H_2O_2 و نیز تبدیل آن‌ها به یون‌های هیدروکسیل در اثر واکنش با یون‌های آهن (معادلات ۱۸ و ۱۹) مربوط دانستند (Zwane et al., 2021). نتایج و دلایل مشابهی توسط سایر پژوهشگران نیز (Panizza et al., 2007) گزارش شده است.

با این حال، در سامانه هیبریدی ازن-الکتروفنتون، اثر چگالی جریان صرفاً به مکانیسم‌های فرایند الکتروفنتون محدود نمی‌شود. به‌طور مثال، تحت افزایش چگالی جریان، ازن می‌تواند مطابق با معادله ۶ با H_2O_2 بیشتری وارد واکنش شده، رادیکال هیدروکسیل و نیز O_2 بیشتری تولید کند که آن هم به‌نوبه خود، از طریق معادله ۳ می‌تواند در افزایش تولید $\text{OH}^\cdot$ مؤثر واقع شود. با توجه به این

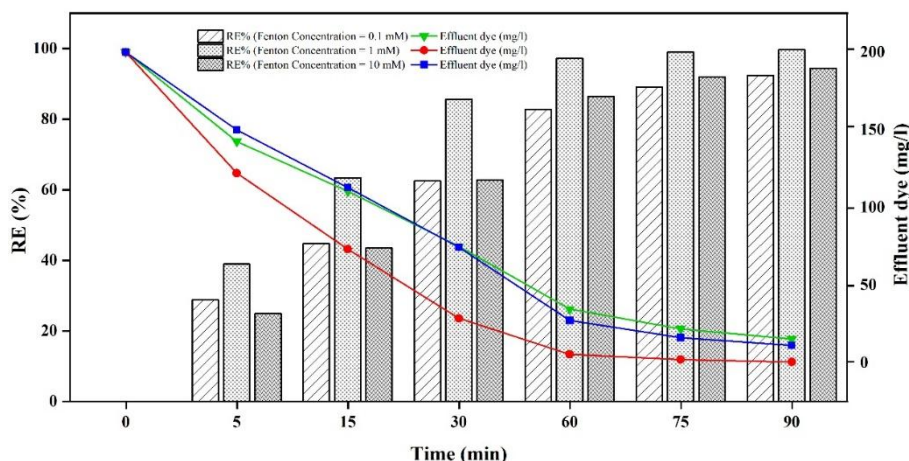


Fig. 4. Effect of ferrous ion concentration on decolorization efficiency in the ozone–Electro-Fenton hybrid process

شکل ۴- تأثیر غلظت یون فروس بر کارایی حذف رنگ در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفنتون

افزایش زمان واکنش تا ۹۰ دقیقه، این اختلاف کمتر شد. به عبارت دیگر، افزایش زمان واکنش، کمبود و یا مازاد بودن غلظت یون فروس را نیز جبران کرد.

۴-۳- تأثیر pH اولیه

به منظور بررسی تأثیر pH اولیه بر حذف رنگ در فرایند ازن-الکتروفنتون، مقدار pH در محدوده ۳ تا ۸/۵ تغییر داده شد و سایر پارامترها با مقدار: نرخ تزریق ازن $\frac{2}{h}$ ، چگالی جریان $\frac{6}{25} \frac{mA}{cm^2}$ ، غلظت الکترولیت ۲/۵ mM، غلظت اولیه رنگزا $200 \frac{mg}{L}$ و غلظت یون فروس ۱ mM لحاظ شدند. نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، بازدهی حذف رنگ در فرایند ازن-الکتروفنتون تحت تأثیر تغییر pH قرار گرفته است. با توجه به شکل، بیشترین میزان حذف در pH معادل ۳ حاصل شده و با افزایش pH از ۳ به ۷ و سپس به ۸/۵ بازدهی کاهش یافته است. این رفتار که با پژوهش های پیشین (Wang et al., 2015) مطابقت دارد، به کاهش پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل ($OH^\cdot$) با افزایش pH نسبت داده می شود.

وانگ و همکاران با مشاهده نتیجه مشابه توضیح دادند که در pH بالاتر از ۶ رادیکال هیدروکسیل به باز مزدوج خود (O^-) تبدیل می شود (Wang et al., 2015). واکنش تبدیل رادیکال هیدروکسیل به باز مزدوج خود تحت pH بالای ۶، در معادلات ۲۰ و ۲۱ نشان داده شده است. افزون بر این، در pH های بالا، تولید

دلیل افزایش تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل تحت تأثیر افزایش غلظت Fe^{2+} است که در این خصوص می توان به معادلات ۳ تا ۵ و ۷ تا ۹ اشاره کرد. به عبارت دیگر می توان گفت تحت غلظت mM ۰/۱، مقدار بسیار کم یون Fe^{2+} در محیط واکنش موجب تولید ناکافی رادیکال های هیدروکسیل و متعاقباً، کاهش بازدهی شده است. به همین دلیل افزایش غلظت یون فروس به ۱ mM، واکنش های تولید گونه های فعال را تقویت کرده و افزایش بازدهی حذف رنگ را در پی داشته است. با این حال، مشاهده شد که افزایش غلظت Fe^{2+} از ۱ به ۱۰ mM اثر معکوسی بر فرایند گذاشت و بازدهی حذف رنگ را دستخوش کاهش داد، به نحوی که بازدهی فرایند در دقیقه ۳۰ واکنش از ۸۵ درصد تحت غلظت ۱ mM به ۶۳ درصد تحت غلظت ۱۰ mM رسید. این کاهش بازدهی را می توان بر اساس معادله ۱۹ به مصرف رادیکال های هیدروکسیل توسط مقدار زیاد یون های فروس اضافه شده به محیط واکنش نسبت داد که قبلاً توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (Mansour et al., 2012; Zwane et al., 2021) مطابق با معادله ۱۹، رادیکال های هیدروکسیل در واکنش با یون های فروس مازاد، تبدیل به یون های هیدروکسیل شده و در نتیجه از واکنش مؤثر و اکسند با مولکول های رنگزا بازمی مانند.

مشابه روند مشاهده شده برای تأثیر غلظت الکترولیت و چگالی جریان، در این مرحله نیز اختلاف مقدار بازدهی حذف رنگ تحت سه غلظت مورد بررسی Fe^{2+} تا دقیقه ۶۰ واکنش مشهودتر بود؛ اما با

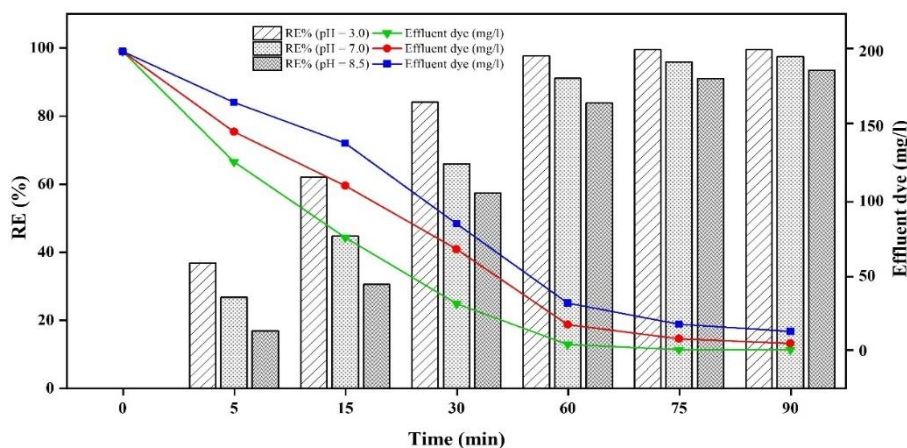


Fig. 5. Effect of pH on decolorization efficiency in the ozone–Electro-Fenton hybrid process

شکل ۵- تأثیر pH بر کارایی حذف رنگ در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفنتون

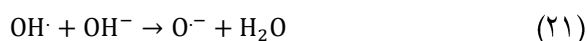
(Martínez-Huitle, 2015) به علاوه، مطابق با معادلات ۷ تا ۹، از واکنش ازن با یون Fe^{2+} نیز تحت شرایط اسیدی، رادیکال آزاد هیدروکسیل تولید می شود (Zhou et al., 2016). از این رو، می توان گفت که برآیند واکنش ها به گونه ای بوده است که با کاهش pH از ۸/۵ به ۳ بازدهی فرایند افزایش یافته است.

همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، افزایش زمان واکنش، تأثیر نامطلوب بودن شرایط pH (pH معادل ۷ و ۸/۵) را نیز، مشابه نامطلوب بودن شرایط سایر پارامترها (غلظت الکترولیت، چگالی جریان و غلظت یون فروس)، جبران کرده است، به طوری که در نهایت تحت هر سه مقدار pH، مقدار بازدهی پس از ۹۰ دقیقه واکنش به هم نزدیک شده است.

۳-۵- تأثیر نرخ تزریق ازن

در این مرحله از پژوهش، به منظور بررسی تأثیر غلظت ازن بر میزان حذف رنگ، نرخ تزریق ازن از ۲ به ۱ g/h و سپس به ۰/۲ g/h کاهش داده شد. سایر پارامترها با مقدار: چگالی جریان $6/25 \frac{mA}{cm^2}$ ، غلظت الکترولیت ۲/۵ mM، غلظت اولیه رنگ $200 \frac{mg}{L}$ ، غلظت فروس ۱ mM و pH معادل ۳، لحاظ شدند. لازم است توجه شود که همواره بخش قابل توجهی از ازن تزریق شده به محیط واکنش، بدون حل شدن، از راکتور خارج و وارد فاز گازی می شود. از این رو برای بررسی دقیق تر باید غلظت انحلال یافته واقعی ازن در آب موردسنجش قرار می گرفت. در این پژوهش، متناسب با امکانات در

$OH^\cdot$ کاهش می یابد چراکه یون های فریک تولید شده (Fe^{3+}) به جای احیا در کاتد و تبدیل مجدد به یون فروس (Fe^{2+})، به صورت رسوب نامحلول هیدروکسید آهن ($Fe(OH)_3$) در آمده و در نتیجه فعالیت کاتالیزوری آهن کاهش می یابد (Wang et al., 2015)



در رابطه با رفتار ازن تحت تأثیر pH، در پژوهش های پیشین نشان داده شده است که در pH اسیدی، واکنش اکسیداسیون مستقیم غالب بوده و ازن، خود نقش اکسنده را ایفا می کند، در حالی که تحت pH بازی، ازن کمتر به عنوان اکسنده مستقیم وارد واکنش شده و بیشتر از طریق تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل، یعنی اکسیداسیون غیرمستقیم، منجر به تجزیه آلاینده آلی می شود (معادله ۲) (Gunten, 2003, Chen et al., 2009). به عبارت دیگر تحت pH اسیدی، ازن شانس کمتری برای تولید رادیکال هیدروکسیل ($OH^\cdot$) از طریق واکنش با یون هیدروکسیل (OH^-) را خواهد داشت؛ اما از سوی دیگر، مطابق با معادله ۶، در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفنتون، ازن می تواند تحت شرایط اسیدی با H_2O_2 تولید شده در فرایند الکتروفنتون واکنش دهد و از این طریق رادیکال هیدروکسیل را تولید کند (Gunten, 2003, Brillas and

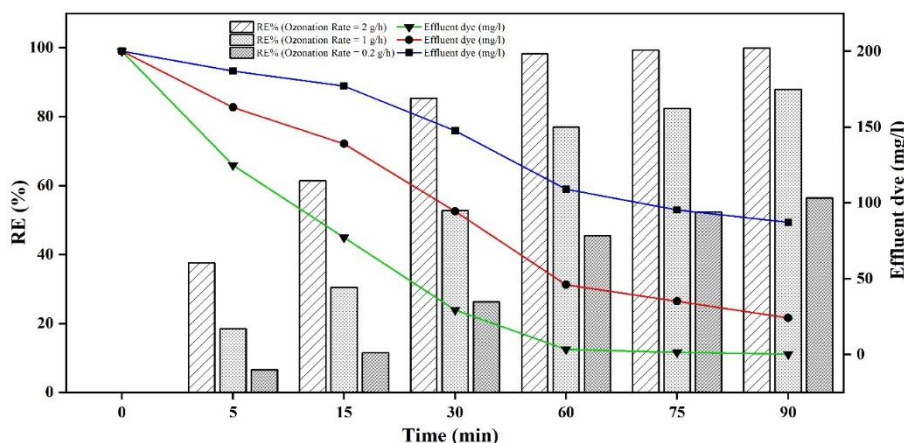


Fig. 6. Effect of ozone injection rate on decolorization efficiency in the ozone-Electro-Fenton hybrid process

شکل ۶- تأثیر نرخ تزریق ازن بر کارایی حذف رنگ در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفنتون

عملیاتی کلیدی و محدودکننده در فرایند ازن-الکتروفنتون برشمرد. نتایج این بخش با یافته‌های پژوهش‌های پیشین هم‌خوانی دارد. در مطالعاتی بر روی فاضلاب حاوی رنگزای نساجی، نشان داده شد که افزایش نرخ تزریق ازن منجر به افزایش بازدهی حذف رنگزا و COD می‌شود (Sevimli and Sarikaya, 2005). همچنین بر اساس پژوهشی دیگر، (Konsowa et al., 2010) افزایش نرخ تزریق ازن تا یک مقدار بهینه، بازدهی حذف رنگزا بیشینه شد و با افزایش بیشتر نرخ تزریق، کارایی کاهش یافت که پژوهشگران این مشاهده خود را به واکنش‌های جانبی یا از بین رفتن رادیکال‌های فعال نسبت دادند (Alabdraba et al., 2020). شایان ذکر است در پژوهش حاضر، کاهش بازدهی با افزایش نرخ تزریق ازن مشاهده نشد؛ اما با بررسی نرخ‌های تزریق بالاتر، احتمال کاهش بازدهی وجود خواهد داشت.

۳-۶- مقایسه فرایندهای ازن‌زنی، الکتروفنتون و ازن-الکتروفنتون

به‌منظور بررسی اثر هم‌افزایی میان دو فرایند ازن‌زنی و الکتروفنتون، حذف رنگ با استفاده از هریک از فرایندهای ازن‌زنی، الکتروفنتون و ازن-الکتروفنتون، تحت شرایط مشابه از نظر پارامترهای عملیاتی، موردسنجش قرار گرفت. بدین ترتیب نرخ تزریق ازن $\frac{g}{h}$ ۲، غلظت یون فروس ۱ mM، غلظت الکترولیت ۲/۵ mM، غلظت اولیه رنگزا $\frac{mg}{L}$ ۲۰۰، چگالی جریان $\frac{mA}{cm^2}$ ۶/۲۵ و pH معادل ۳

دسترس، نرخ تزریق ازن به‌عنوان معیاری برای میزان فراهم بودن آن در محیط واکنش در نظر گرفته شد و رفتار سیستم تحت نرخ‌های تزریق متفاوت ارزیابی شد.

طبق نتایج به دست آمده که در شکل ۶ نشان داده شده است، با کاهش نرخ تزریق ازن از ۲ تا ۰/۲ g/h، کارایی حذف رنگ به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافته است. مطابق با شکل، پس از ۳۰ دقیقه تزریق ازن با نرخ ۲ g/h، بازدهی حذف رنگ تقریباً برابر با ۸۵ درصد شده است، اما با کاهش نرخ تزریق به ۱ g/h و سپس به ۰/۲ g/h، بازدهی به ترتیب به حدود ۵۳ و ۲۶ درصد کاهش یافته است. این روند کمابیش تا انتهای فرایند (۹۰ دقیقه) نیز مشاهده می‌شود. به‌عبارت‌دیگر، افزایش زمان واکنش نتوانسته پایین بودن نرخ تزریق ازن را جبران کند و به همین علت، اختلاف قابل‌توجهی بین مقدار بازدهی نهایی تحت سه نرخ تزریق ازن وجود دارد. این نتیجه، نسبت به آنچه در مورد پارامترهای قبلی یعنی "غلظت الکترولیت"، "چگالی جریان"، "غلظت یون فروس" و "pH" مشاهده شد، کاملاً متفاوت است. چراکه افزایش زمان، نامطلوب بودن مقدار پارامترهای نامبرده را تا حد زیادی جبران کرد و علی‌رغم تفاوت قابل‌توجه مقدار بازدهی در اوایل فرایند، نتایج نهایی به هم نزدیک بود؛ بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت که در مقایسه با سایر پارامترهای عملیاتی موردبررسی، "نرخ تزریق ازن" تأثیر قابل‌توجه‌تری بر بازدهی فرایند داشته است. این نتیجه، نقش کلیدی ازن را در تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل ($OH^\cdot$) در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفنتون نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده، می‌توان نرخ تزریق ازن را به‌عنوان پارامتر

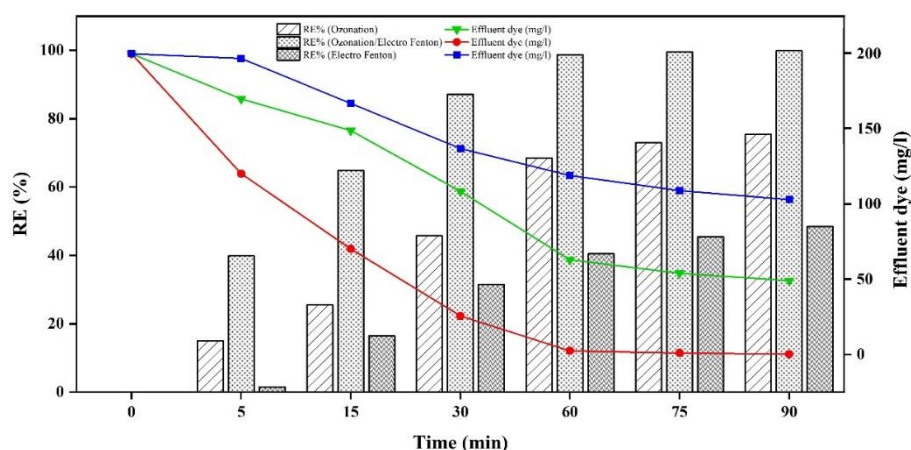


Fig. 7. Synergy study of ozonation and electrofenton processes in the ozone–Electro-Fenton hybrid process

شکل ۷- بررسی هم افزایی فرایندهای ازن زنی و الکتروفتون در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون

جدول ۳- بازدهی سه فرایند ازن زنی، الکتروفتون و هیبریدی ازن-الکتروفتون تحت شرایط بهینه هر فرایند

Table 3. Final efficiency of the three processes of ozonation, electrofenton and ozone–electro-fenton under the optimal conditions of each process

Proces	Ozonation	Electro-Fenton	Ozone–Electro-Fenton
	pH	8.5	3
Optimal conditions	Ozone injection rate (g/h)	2	–
	Current density ($\frac{mA}{cm^2}$)	–	6.25
	Ferrous ion concentration (mM)	–	1
	Electrolyte concentration (mM)	–	2.5
Process performance	Residual dye concentration (mg/L)	22	98
	Decolorization efficiency (%)	89	51

۸۷ درصد رسیده است. به عبارت دیگر، تا دقیقه ۳۰ فرایند، نرخ حذف رنگ در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون نسبت به مجموع هریک از فرایندها به تنهایی، بیشتر بوده است. این نتیجه، گویای هم افزایی دو فرایند ازن زنی و الکتروفتون در قالب فرایند هیبریدی است. از دقیقه ۶۰ به بعد، بازدهی فرایند هیبریدی به نزدیکی ۱۰۰ درصد می رسد، بنابراین پس از آن امکان بررسی هم افزایی وجود ندارد.

در مرحله بعد، بازدهی هریک از فرایندها تحت شرایط بهینه خاص خود ارزیابی شد که نتیجه پس از اتمام زمان واکنش به شرح جدول ۳ است. همان طور که در جدول مشاهده می شود، هریک از فرایندهای ازن زنی و الکتروفتون، حتی تحت شرایط بهینه خاص خود و پس از گذشت ۹۰ دقیقه نتوانستند به اندازه فرایند هیبریدی

تنظیم شد. لازم به ذکر است اعمال شرایط عملیاتی یکسان برای هر سه فرایند، صرفاً به منظور بررسی رخداد هم افزایی انجام شد. چراکه تنها به این شکل می توان بازدهی سیستم هیبریدی ازن-الکتروفتون را با مجموع بازدهی دو سیستم مجزای ازن زنی و الکتروفتون مقایسه و نسبت به رخداد هم افزایی نتیجه گیری کرد.

نتایج ارائه شده در شکل ۷ به خوبی نشان می دهد که فرایندهای ازن زنی، الکتروفتون و ادغام آن ها به صورت فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون، اثر متفاوتی بر حذف رنگ دارد. مطابق با شکل، در فرایند ازن زنی، حذف رنگ پس از ۳۰ دقیقه تقریباً به ۴۵ درصد رسیده است. همچنین در فرایند الکتروفتون، پس از ۳۰ دقیقه واکنش، حدود ۳۱ درصد حذف حاصل شده است، اما در سیستم هیبریدی ازن-الکتروفتون، حذف رنگ بعد از حدود ۳۰ دقیقه به

داده شده است، ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰/۹۹۴ و ثابت سینتیک مرتبه یک (k_1) برابر با 0.074 min^{-1} هستند. همچنین بر اساس معادله ۱۴ که از سینتیک مرتبه دوم به دست آمد، رگرسیون خطی بین پارامترهای $\frac{1}{C}$ و زمان (t) انجام شد که نتایج آن در شکل ۸-ب نشان داد شده است. همان طور که مشاهده می شود، مقدار ضریب همبستگی (R^2) برای سینتیک مرتبه دوم برابر با ۰/۵۷۵ و ثابت سینتیک (k_2) برابر با $0.043 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ محاسبه شد. نتایج به دست آمده نشان می دهد که داده های حذف رنگ در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون، با مدل سینتیک مرتبه اول تطابق بسیار بهتری دارند.

برای تحلیل نتایج سینتیک حذف رنگ در سیستم هیبریدی ازن-الکتروفتون باید به این مسئله دقت کرد که در AOP، معمولاً مجموعه ای از واکنش های زنجیره ای و رادیکالی به طور هم زمان رخ می دهد. به همین دلیل، مرتبه سینتیکی مشاهده شده در واقع یک مرتبه ظاهری برای فرایند است و نمی تواند گویای سینتیک هر یک از واکنش های رخ داده باشد. بهتر بودن برازش مدل سینتیک مرتبه اول بر داده ها با اختلاف زیاد نسبت به سینتیک مرتبه دوم، نشان دهنده آن است که سرعت رنگ زدایی در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون، تحت تأثیر توان یک غلظت رنگزای باقیمانده است. با توجه به آنکه در طول فرایند به دلیل تزریق مداوم ازن و بازتولید مداوم یون Fe^{2+} ، غلظت بالا و نسبتاً ثابتی از رادیکال آزاد هیدروکسیل و سایر گونه های اکسنده در محیط واکنش فراهم است،

ازن-الکتروفتون حذف رنگ داشته باشند، به نحوی که بازدهی نهایی فرایندها به ترتیب برابر با ۸۹ درصد، ۵۱ درصد برای ازن زنی، الکتروفتون پس از ۹۰ دقیقه و حدود ۱۰۰ درصد برای فرایند هیبریدی پس از ۶۰ دقیقه بود.

به طور کلی، نتایج این بخش با نتایج پژوهش های گذشته مبنی بر اینکه ترکیب دو فرایند ازن زنی و الکتروفتون می تواند کارایی حذف آلاینده ها را به طور چشمگیر افزایش دهد (Ding et al., 2024) هم خوانی دارد. مزیت آشکار ترکیب این دو روش، افزایش تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل و هم زمان، تولید اکسیدان های مختلف (رادیکال ها و گونه های اکسیژن یا ازن) با توان اکسندگی بالا است که تخریب کارآمد مواد آلی را فراهم می کند (Ding et al., 2024).

۳-۷- سینتیک حذف رنگزا

مطالعه سینتیک فرایندها، با تحلیل نرخ تغییر پارامترها در طول زمان، درک فرایندها و شناخت مکانیسم های حذف آلاینده ها را میسر ساخته و در طراحی و پیاده سازی فرایندها در مقیاس واقعی نقش حائز اهمیتی ایفا می کند. در این پژوهش، سینتیک حذف رنگ تحت غلظت اولیه $200 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ با استفاده از مدل های سینتیکی مرتبه اول و دوم بررسی شد.

ضرایب ثابت سینتیک مرتبه اول (معادله ۱۲) از ارزیابی خط مستقیم برازش شده بین پارامترهای $\ln C$ و زمان (t) حاصل شد. مطابق با معادله حاصل از رگرسیون خطی که در شکل ۸-ا نشان

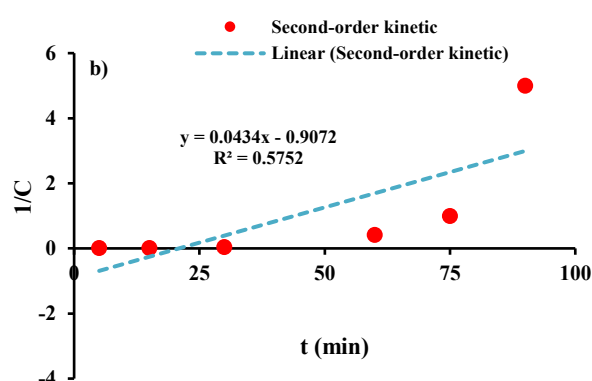
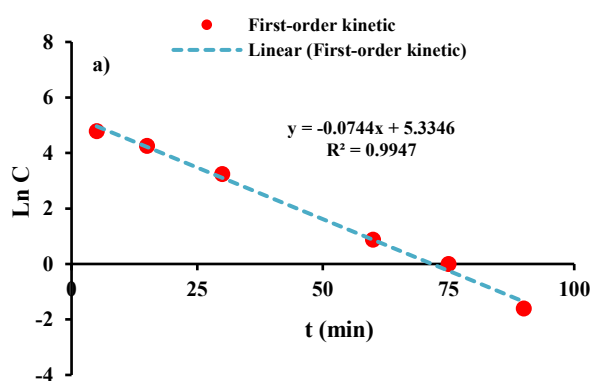


Fig. 8. Fitting the first-order (a) and second order (b) kinetic models to the decolorization data in the ozone-Electro-Fenton hybrid process

شکل ۸-ب برازش مدل های سینتیکی مرتبه اول (a) و مرتبه دوم (b) بر داده های حذف رنگ در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون

موجب تولید گونه‌های فعال و اکسندۀ با نرخ بیشتر نسبت به هریک از فرایندها به‌تنهایی شد.

به‌طور کلی، نتایج این پژوهش نشان‌دهندۀ کارایی مناسب فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون و برتری آن نسبت به هریک از فرایندهای ازن‌زنی و الکتروفتون در رنگ‌زدایی از آب حاوی P4R بود. بازدهی فرایند به میزان زیادی تحت تأثیر هر پنج پارامتر موردسنجش، به‌ویژه نرخ تزریق ازن بود. از این‌رو، بهینه‌سازی و کنترل مقدار پارامترها در مقیاس واقعی و بهره‌برداری صنعتی، اهمیت به‌سزایی دارد. با توجه به محدودیت‌های این پژوهش و نتایج به دست آمده، مطالعات آینده در زمینه‌های ذیل پیشنهاد می‌شود:

- مطالعه تأثیر سایر پارامترها نظیر غلظت اولیه رنگ‌زا، جنس، ابعاد، تعداد و چیدمان الکترودها و نیز نوع الکترولیت، بر عملکرد فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون
- انجام آزمایش‌ها بر اساس روش‌های طراحی آزمایش، نظیر RSM، به‌منظور شناخت بهتر فرایند و اثرات متقابل پارامترها
- مطالعه کارایی فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون با تمرکز بر تصفیه فاضلاب واقعی برای بررسی حذف رنگ و COD و تجزیه و تخریب محصولات واسطه
- مطالعه ابعاد فنی و اقتصادی سیستم هیبریدی ازن-الکتروفتون، برای پیاده‌سازی فرایند در مقیاس واقعی
- مطالعه کارایی فرایندهای هیبریدی ازن-سونوالکتروفتون و ازن-فتوالکتروفتون در حذف رنگ‌زای آزو و مقایسه با فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون

۵- قدردانی

نویسندگان، مراتب قدردانی خود را از دانشگاه علم و صنعت ایران (IUST) به‌منظور حمایت‌های مالی و تأمین فضا و تجهیزات موردنیاز برای انجام پژوهش، ابراز می‌دارند.

در نتیجه غلظت رنگ‌زا، که به‌طور محسوس در حال کاهش است، عامل محدودکنندۀ و کنترل‌کنندۀ سرعت فرایند است. به‌علاوه، برخورد مولکول‌های رنگ‌زا با همدیگر نیز در این فرایند نقشی ندارد، بنابراین سینتیک مرتبه دوم نتوانسته به‌خوبی سینتیک مرتبه اول، فرایند را مدل کند.

با بررسی پژوهش‌های پیشین در زمینه فرایندهای اکسیداسیون و اکسیداسیون پیشرفته، مشخص می‌شود که مدل رایج حذف آلاینده در این فرایندها، معمولاً سینتیک مرتبه اول یا شبه مرتبه اول است (Kishimoto et al., 2005, Panizza et al., 2007, Cuiping et al., 2011, Basiri Parsa et al., 2014, Alabdraba et al., 2020). اما در مقابل، حذف آلاینده‌ها بر مبنای فرایند جذب، عموماً از سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند (Konsowa et al., 2010, García-Espinoza et al., 2021, Do et al., 2022). به‌طور کلی می‌توان گفت نتایج این بخش، هم‌خوانی مناسبی با نتایج پژوهش‌های گذشته دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، عملکرد فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون در حذف رنگ از آب حاوی رنگ‌زای آزو P4R، تحت تأثیر پارامترهای عملیاتی ارزیابی شد و با کارایی هریک از فرایندهای ازن‌زنی و الکتروفتون به‌تنهایی، مقایسه شد. طبق نتایج به دست آمده، بهترین عملکرد فرایند هیبریدی تحت غلظت الکترولیت ۲/۵ mM، شدت جریان ۰/۳ A (معادل چگالی جریان ۶/۲۵ $\frac{mA}{cm^2}$)، غلظت یون فروس ۱ mM، pH معادل ۳ و نرخ تزریق ازن ۲ $\frac{g}{h}$ ، حاصل شد. مقایسه عملکرد فرایندها تحت شرایط بهینه اختصاصی هر فرایند، نشان داد که بازدهی دو فرایند ازن‌زنی و الکتروفتون (به ترتیب ۸۹ و ۵۱ درصد پس از ۹۰ دقیقه واکنش)، به میزان قابل‌توجهی کمتر از بازدهی سیستم هیبریدی ازن-الکتروفتون (۱۰۰ درصد پس از ۶۰ دقیقه واکنش) است. همچنین، شواهد آزمایشگاهی نشان‌دهندۀ رخداد هم‌افزایی در فرایند هیبریدی ازن-الکتروفتون بود که

References

- Abdolkarimi-Mahabadi, M. and Bayat, A., 2023. Investigating the treatment of paper industry effluent using ozonation process. *Journal of Water and Wastewater*, 34(4), 123-136. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.401406.3363>.
- Abdolkarimi-Mahabadi, M. and Bayat, A., 2024. Optimization of the peroxone process for paper industry wastewater treatment using the Box-Behnken Design method. *Journal of Water and Wastewater*, 35(1), 40-57. (In Persian).

<https://doi.org/10.22093/wwj.2024.416748.3371>.

- Alabdraba, W. M. S., Hamed, H. H. and Mohammed, A. E., 2020. Performance evaluation of combined O₃/Fenton process on decolorization and COD removal of disperse blue 79 dye from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 173, 420-426. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.24680>.
- Azbar, N., Yonar, T. and Kestioglu, K., 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55(1), 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.046>.
- Basiri Parsa, J. and Abbasi, M., 2012. Application of in situ electrochemically generated ozone for degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 19. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(6), 435-442. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0417-1>.
- Basiri Parsa, J., Golmirzaei, M. and Abbasi, M., 2014. Degradation of azo dye C.I. Acid Red 18 in aqueous solution by ozone-electrolysis process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 689-694. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.034>.
- Brillas, E. and Martínez-Huitle, C. A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: an updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 603-643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- Cañizares, P., Hernández-Ortega, M., Rodrigo, M. A., Barrera-Díaz, C. E., Roa-Morales, G. and Sáez, C., 2009. A comparison between conductive-diamond electrochemical oxidation and other advanced oxidation processes for the treatment of synthetic melanoidins. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 120-125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.134>.
- Carneiro, P. A., Osugi, M. E., Fugivara, C. S., Boralle, N., Furlan, M. and Zanoni, M. V. B., 2005. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. *Chemosphere*, 59(3), 431-439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.043>.
- Chen, G. S. and Sheu, R. D., 2004. Application of two preconditioned generalized conjugate gradient methods to three-dimensional neutron and photon transport equations. *Progress in Nuclear Energy*, 45(1), 11-23. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2004.08.003>.
- Chen, T. Y., Kao, C. M., Hong, A., Lin, C. E. and Liang, S. H., 2009. Application of ozone on the decolorization of reactive dyes- Orange-13 and Blue-19. *Desalination*, 249(3), 1238-1242. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.10.032>.
- Chowdhury, S. and Bhattacharyya, K. G., 2019. Oxidative degradation of Congo red using zeolite Y as a support for Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions. *SN Applied Sciences*, 1, 1224. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1261-2>.
- Cuiping, B., Xianfeng, X., Wenqi, G., Dexin, F., Mo, X., Zhongxue, G. et al., 2011. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. *Desalination*, 278(1-3), 84-90. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.009>.
- De Oliveira, G. R., Fernandes, N. S., De Melo, J. V., Da Silva, D. R., Urgeghe, C. and Martínez-Huitle, C. A., 2011. Electrocatalytic properties of Ti-supported Pt for decolorizing and removing dye from synthetic textile wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 208-214. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.070>.
- De Souza, S. M. D. A. G. U., Bonilla, K. A. S. and De Souza, A. A. U., 2010. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.053>.
- Ding, Y., Wang, J. and Tan, B., 2024. The removal of organic contaminants from condensed wastewater using electrolysis combined with ozonation: a pilot-scale study. *Separations*, 11(10), 281. <https://doi.org/10.3390/separations11100281>.
- Divyapriya, G. and Nidheesh, P. V., 2021. Electrochemically generated sulfate radicals by boron doped diamond and its environmental applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 25(3), 100921. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100921>.



- Do, N. H. N., Truong, B. Y., Nguyen, P. T. X., Le, K. A., Duong, H. M. and Le, P. K., 2022. Composite aerogels of TEMPO-oxidized pineapple leaf pulp and chitosan for dyes removal. *Separation and Purification Technology*, 283, 120200. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120200>.
- Foo, K. Y. and Hameed, B. H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- García-Espinoza, J. D., Robles, I., Durán-Moreno, A. and Godínez, L. A., 2021. Study of simultaneous electro-Fenton and adsorption processes in a reactor containing porous carbon electrodes and particulate activated carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 895, 115476. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115476>.
- Gujar, S. K. and Gogate, P. R., 2021. Application of hybrid oxidative processes based on cavitation for the treatment of commercial dye industry effluents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 75, 105586. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105586>.
- Gunten, U. V., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37(7), 1443–1467. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8).
- Herrera-Chávez, S., Pacheco-Álvarez, M., Godínez, L. A., Brillas, E. and Peralta-Hernández, J. M., 2025. Hybrid solar photoelectro-fenton and ozone processes for the sustainable removal of COVID-19 pharmaceutical contaminants. *Processes*, 13(10), 3234. <https://doi.org/10.3390/pr13103234>.
- Jung, Y. J., Baek, K. W., Soo Oh, B. and Kang, J. W., 2010. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. *Water Research*, 44(18), 5345-5355. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.029>.
- Kishimoto, N., Morita, Y., Tsuno, H., Oomura, T. and Mizutani, H., 2005. Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis. *Water Research*, 39(19), 4661-4672. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.001>.
- Konsowa, A. H., Ossman, M. E., Chen, Y. and Crittenden, J. C., 2010. Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 181–185. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.010>.
- Koparal, A. S., Yavuz, Y., Gürel, C. and Ögütveren, Ü. B., 2007. Electrochemical degradation and toxicity reduction of C.I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1-2), 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.090>.
- Kusic, H., Kopriyanac, N. and Bozic, A. L., 2006. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chemical Engineering Journal*, 123(3), 127-137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.07.011>.
- Madhavan, J., Grieser, F. and Ashokkumar, M., 2010. Degradation of orange-G by advanced oxidation processes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(2), 338-343. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.10.008>.
- Mansour, D., Fourcade, F., Bellakhal, N., Dachraoui, M., Hauchard, D. and Amrane, A., 2012. Biodegradability improvement of sulfamethazine solutions by means of an electro-fenton process. *Water, Air and Soil Pollution*, 223(5), 2023-2034. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1002-7>.
- Mansour, D., Fourcade, F., Huguet, S., Soutrel, I., Bellakhal, N., Dachraoui, M. et al., 2014. Improvement of the activated sludge treatment by its combination with electro fenton for the mineralization of sulfamethazine. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 88, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.11.016>.
- Muthukumar, M., Karuppiyah, M. T. and Raju, G. B., 2007. Electrochemical removal of C.I. Acid Orange 10 from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 55(2), 198-205. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.014>.
- Najafinejad, M. S., Chianese, S., Fenti, A., Iovino, P. and Musmarra, D., 2023. Application of electrochemical oxidation for water and wastewater treatment: an overview. *Molecules*, 28(10), 4208. <https://doi.org/10.3390/molecules28104208>.



- Oturan, M. A., 2021. Outstanding performances of the BDD film anode in electro-fenton process: applications and comparative performance. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 25(3), 100925. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100925>.
- Paba, G. M., Ávila, R. B. and Baldiris, D. B., 2021. Application of environmental bacteria as potential methods of azo dye degradation systems. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 7(1), 131–154. <https://doi.org/10.22034/gjesm.2021.01.10>.
- Panizza, M., Barbucci, A., Ricotti, R. and Cerisola, G., 2007. Electrochemical degradation of methylene blue. *Separation and Purification Technology*, 54(3), 382–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.10.010>.
- Puga, A., Moreira, M. M., Figueiredo, S. A., Matos, C. D., Pazos, M., Rosales, E., et al., 2021. Electro-Fenton degradation of a ternary pharmaceutical mixture and its application in the regeneration of spent biochar. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 886, 115135. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115135>.
- Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G., Canonica, S. and Gunten, U. V., 2006. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Research*, 40(20), 3695–3704. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.008>.
- Saha, P., Wang, J., Zhou, Y., Carlucci, L., Jeremiasse A. W., Rijnaarts, H. H. M. et al., 2022. Effect of electrolyte composition on electrochemical oxidation: active sulfate formation, benzotriazole degradation, and chlorinated by-products distribution. *Environmental Research*, 211, 113057. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113057>.
- Sevimli, M. F. and Sarikaya, H. Z., 2005. Effect of some operational parameters on the decolorization of textile effluents and dye solutions by ozonation. *Environmental Technology*, 26(2), 135–144. <https://doi.org/10.1080/09593332608618573>.
- Shaban, M., Abukhadra, M. R., Ibrahim, S. S. and Shahien, M. G., 2017. Photocatalytic degradation and photo-Fenton oxidation of Congo red dye pollutants in water using natural chromite-response surface optimization. *Applied Water Science*, 7(8), 4743–4756. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0637-y>.
- Shen, Y., Xu, Q., Shi, J., Li, M. and Zhang, Y., 2017. Optimization and mechanism study of C.I. Acid Blue 25 wastewater degradation by ozone/fenton oxidation process: response surface methodology, intermediate products and degradation pathway. *Desalination and Water Treatment*, 65, 313–326. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20288>.
- Tanveer, R., Yasar, A., Tabinda, A. B., Ikhlaq, A., Nissar, H. and Nizami, A. S., 2022. Comparison of ozonation, fenton, and photo-fenton processes for the treatment of textile dye-bath effluents integrated with electrocoagulation. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102547. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102547>.
- Wakelyn, P. J., 2007. Health and Safety Issues in Cotton Production and Processing, In Gordon, S. and Hsieh, Y. L., Eds. Cotton. Woodhead Publishing, Elsevier, pp. 460–483. <https://doi.org/10.1533/9781845692483.3.460>.
- Wang, L., Cao, M., Ai, Z. and Zhang, L., 2015. Design of a highly efficient and wide ph electro-fenton oxidation system with molecular oxygen activated by ferrous–tetrapolyphosphate complex. *Environmental Science and Technology*, 49(5), 3032–3039. <https://doi.org/10.1021/es505984y>.
- Zhou, J., 2020. Efficient photo-Fenton degradation of dye and drug molecules over Fe₂O₃/C composite with 1,4-benzoquinone as sacrificial agent. *Desalination and Water Treatment*, 183, 335–345. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25239>.
- Zhou, S., Bu, L., Shi, Z., Bi, C. and Yi, Q., 2016. A novel advanced oxidation process using iron electrodes and ozone in atrazine degradation: performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 306, 719–725. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.001>.
- Zwane, B. N. Orimolade, B. O., Koiki, B. A., Mabuba, N., Gomri, C., Petit, E. et al., 2021. Combined electro-fenton and anodic oxidation processes at a sub-stoichiometric titanium oxide (Ti₄O₇) ceramic electrode for the degradation of tetracycline in water. *Water*, 13(19), 2772. <https://doi.org/10.3390/w13192772>.

