

بررسی کارایی و بهینه‌سازی تصفیه پساب پالایشگاهی باروش تلفیقی اکسیداسیون ازون و فوتوشیمیایی

فرزانه غفاری

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

هادی سلطانی*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

محراب فلاحی سامبران

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: پالایشگاه‌ها، از صنایع پرمصرف آب بوده و فاضلابی با آلودگی آلی زیاد تولید می‌کنند که قابل تصفیه در سیستم‌های رایج نیستند. با توجه به رشد سریع این صنایع و اثرات سوء ناشی از ورود پساب آن‌ها به محیط‌زیست، ضرورت استفاده از روش‌هایی با هزینه کم و راندمان بالا احساس می‌شود. حذف COD پساب‌های پالایشگاهی و سایر پساب‌های خطرناک توسط فرآیندهای اکسایش پیشرفته، به‌ویژه در چند دهه اخیر، عمومیت یافته است؛ که علت آن تخریب کامل یا جزئی آلاینده‌ها در زمان ماند بسیار کوتاه و هزینه‌های قابل قبول است. در این تحقیق، حذف COD پساب پالایشگاهی با استفاده از روش تلفیقی ازوناسیون/فوتوشیمیایی بررسی شد. بدین منظور پس از بررسی اولیه پارامترهای مختلف بر روی روند کار، چهار فاکتور اصلی شامل مقدار COD اولیه، ازون ورودی، زمان واکنش و مقدار کاتالیست در نظر گرفته شد و تأثیر تغییرات این فاکتورها بر روی فرآیند حذف COD پساب، بررسی شد. از روش طراحی مرکب مرکزی جهت طراحی آزمایش استفاده شد. پس از اطمینان از تطابق خوب داده‌های آزمایشگاهی با خروجی مدل، بهینه‌سازی کار با استفاده از روش پاسخ سطح انجام گرفت. مقادیر بهینه pH ، COD ، O_3 و TiO_2 به دست آمده به ترتیب برابر ۱۱، 200 mg/L ، 5 g/h و 200 mg/L بود. در این شرایط حداکثر راندمان حذف COD در مدت زمان ۵۰ دقیقه، برای فرآیند تلفیقی ازوناسیون/فوتوشیمیایی، در حدود $96/3\%$ به دست آمد. علاوه بر این مشاهده شد که تغییر در مقدار COD و همچنین تغییر در ازون ورودی، اثر چشم‌گیری در راندمان کلی حذف COD ایجاد می‌کند.

کلمات کلیدی: تصفیه، COD، روش پاسخ سطح، ازوناسیون، فوتوشیمیایی.

Keywords: Treatment, COD, Response Surface Method, Ozonation, Photochemical.

مقدمه

وجود مواد آلی در آب به دلیل کاهش نفوذ نور به درون آب، فوتوستنز گیاهان را کاهش داده و به علت سمی بودن سبب مرگ و میر موجودات آبی می‌شود و در نهایت رودخانه‌ها و جویبارهایی که محل جاری شدن این پساب‌ها هستند در طولانی مدت به باتلاق تبدیل می‌گردند. مواد آلی پالایشگاهی به دلیل داشتن ساختمان آروماتیکی در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و نیز می‌توانند میزان اکسیژن محلول آب (DO) را کاهش داده و سبب فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی گردند [۴]. این پساب‌ها باید به‌وسیله یک فرآیند اکسیداسیون حذف شوند تا مانع از آلودگی آب و محیط شوند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل ازوناسیون، پروکسید، پلاسمای حرارتی، فنتون، فتو فنتون، UV/H_2O_2 ، UV/O_3 و UV/TiO_2 توسط محققان زیادی برای تجزیه و تخریب ترکیبات آلی در پساب‌های پالایشگاهی توسعه پیدا کرده‌اند [۴، ۱۳ و ۱۴]. در میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته به‌همراه ذرات در ابعاد نانو (مانند ذرات نانو TiO_2) به‌عنوان کاتالیزور به دلیل کارایی بالای آن به‌طور گسترده استفاده شده است.

با توجه به موارد بالا، حذف آلودگی آلی (COD) پساب‌های پالایشگاهی و سایر پساب‌های خطرناک توسط فرآیندهای اکسایش پیشرفته، به‌ویژه در چند دهه اخیر، عمومیت یافته است. فرآیند ازوناسیون کوپل شده با فوتوکاتالیست علاوه بر افزایش توان اکسایشی، سبب کاهش زمان واکنش و در نتیجه افزایش درصد تخریب ترکیبات سمی موجود در پساب می‌شود. اکسیداسیون روشی است که در آن پساب توسط عامل‌های اکسند تصفیه می‌شود که شامل اکسیداسیون شیمیایی و اکسیداسیون به‌کمک UV با استفاده از کلر، هیدروژن پراکسید، معرف فنتون، ازون یا پتاسیم پرمنگنات در تصفیه سیالات خروجی و به‌ویژه جریانات به‌دست آمده از تصفیه اولیه (ته‌نشینی) مورد استفاده است [۱۵].

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) ^۴ محدوده وسیعی از آلاینده‌های آلی مقاوم و سمی با هر دو ترکیب آروماتیکی و آلیفاتیکی را به‌طور سریع و بدون انتخاب‌گری تخریب می‌کند [۱۶]. اگرچه گونه‌های دیگری نیز وجود دارند اما گونه‌های فعال مسئول تخریب آلاینده‌ها در بسیاری از موارد به‌نظر می‌رسد که رادیکال‌های هیدروکسیل OH^\bullet ناپایدار و بسیار فعال باشند. به‌دلیل ناپایداری رادیکال‌های OH^\bullet باید از طریق واکنش‌های شیمیایی یا فوتوشیمیایی به‌طور پیوسته ایجاد شوند. از میان فرآیندهای AOPs موجود تولیدکننده رادیکال‌های هیدروکسیل، فرآیند تیتانیوم‌دی‌اکسید-نور فرابنفش، ازون، فرآیند هیدروژن پراکسید-نور UV و واکنش‌های فنتون

آب به عنوان ترکیبی است که سه چهارم از کل سطح زمین را پوشانده و شرط وجود حیات است. افزایش جمعیت و ارتقاء سطح فرهنگ و زندگی نیاز جوامع بشری به آب را هر روز بیشتر می‌کند. انسان با پیشرفت‌هایی که در اثر تلاش فراوان به‌دست آورده، سعی در فراهم نمودن زندگی بهتر و آسایش بوده؛ اما با حاصل آمدن این پیشرفت‌های صنعتی، کشاورزی، پزشکی و حتی علمی، آلودگی محیط‌زیست و منابع طبیعی افزایش یافته و به یکی از بزرگ‌ترین مشکلات بشر تبدیل شده است. افزایش جمعیت و گسترش صنایع از یک سو و عدم رعایت ملاک‌های محیط‌زیست از سوی دیگر مانع از پالایش خودبه‌خودی طبیعت گردیده و نوعی بهم‌خوردن توازن میان گسترش آلوده‌کننده‌ها و در طبیعت در تصفیه آب‌ها پدید آمده است [۱]. در این میان، منابع محدود آب شیرین موجودات زنده در معرض آلودگی‌های میکروبی و شیمیایی قرار گرفته است و حل این مشکل از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابراین باید به دنبال راهکارهای مناسب جهت تصفیه آب از آلاینده‌ها شد [۱ و ۲]. پالایشگاه‌ها از مرکزهای پر مصرف آب هستند که در ایران اغلب در مجاورت شهرهای بزرگ و حتی در برخی مواقع در داخل شهرها قرار دارند [۳ و ۴]. از معیارهای اصلی در طراحی واحدهای تصفیه پساب در پالایشگاه‌ها، نوع استفاده از پساب تصفیه شده است. آب تصفیه شده در پالایشگاه‌های ایران دارای سه کاربرد است: از این آب یا در برج‌های خنک‌کننده استفاده می‌شود، یا در رودخانه و دریا تخلیه می‌گردد و یا به‌عنوان آب کشاورزی برای آبیاری به‌کار می‌رود [۵]. صنایع نفت و پتروشیمی، از صنایع پرمصرف آب بوده و پساب‌هایی با آلودگی آلی بالا تولید می‌کنند که قابل تصفیه در سیستم‌های رایج نیستند. این پساب‌ها حاوی ترکیبات آروماتیک سمی و آلودگی آلی زیادی می‌باشند که می‌توانند سبب آلوده شدن محیط‌زیست و آب شوند. مواد آلی، روغن، گریس و به‌طور کلی مواد هیدروکربنی از عامل‌های اصلی آلوده‌کننده اکثر فاضلاب‌های صنعتی در صنایع نفت و پتروشیمی بوده که جداسازی آن‌ها از فاضلاب ضروری می‌باشد. جهت تصفیه پساب پالایشگاهی، روش‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به فرآیند ازوناسیون [۶]، اکسایش شیمیایی [۷]، فیلتراسیون غشایی [۸ و ۹]، انعقاد و ته‌نشینی [۱۰] و جذب بوسیلله‌ی انواع جاذب‌ها [۱۱] اشاره کرد. به‌طور کلی روش‌های برگرفته از تصفیه پساب‌ها را در چهار گروه تقسیم‌بندی می‌کنند: فرآیند فیزیکی، فرآیند شیمیایی، زیستی، صوتی و تشعشعی [۱۲].

(۱) Dissolved Oxygen

(۳) Chemical Oxygen Demanded

(۲) Ultraviolet

(۴) Advanced Oxidation Processes

جدول ۱- مشخصات نمونه پساب بدون تصفیه پالایشگاه تبریز

پارامتر	واحد	میزان
COD	(mg/L)	۶۲۲
BOD	(mg/L)	۲۰۴
TSS	(mg/L)	۵۶
VSS	(mg/L)	۴۴
N-NH ₃	(mg/L)	۲۵/۳
pH	-	۷/۹
DO	(mg/L)	۲/۳

جدول ۲- مواد اولیه به کار رفته در انجام این پژوهش

نوع ماده	فرمول شیمیایی	کاربرد	تولیدکننده
اسید سولفوریک ۹۸٪	H ₂ SO ₄	ساخت محلول اسیدی	مرک آلمان
سود خشک	NaOH	تنظیم pH پساب اولیه	مرک آلمان
تیتانیوم دی اکسید (اندازه ذره ۵۰±۲ nm (۸۰٪ آناز و ۲۰٪ روتیل))	TiO ₂	فوتوکاتالیست	سیگما-آلدريج آمریکا

مواد و روش‌ها

مشخصات پساب مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین مواد مورد استفاده، هنگام آماده سازی پساب و نیز مواد اولیه مورد نیاز، برای ساخت محلول‌ها، جهت انجام آنالیزهای لازم، در جدول ۲ آمده است.

تجهیزات به کار رفته در انجام این پژوهش عبارتند از:

ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم مدل BA310S تولید Sartorius کشور آلمان، pH سنج مدل PM12 تولید فن آزماگستر کشور ایران، ژنراتور تولید ازون مدل LAB802 تولید Ozomatic کشور آلمان، لامپ UV-C مدل TUV30WT8 تولید Philips کشور آلمان، ساتریفیوژ مدل CE0148 شیمی فان.

سیستم آزمایشگاهی اوزون زنی

ازوناسیون پساب مزبور در یک مجموعه، مربوط به پایلوت ازونی انجام شد؛ شمای کلی از پایلوت مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. در این پایلوت از یک ژنراتور ازون با مدل Ozomatic LAB 802 که قابلیت تولید بیش از ۱۲ گرم بر ساعت ازون را دارا است، جهت تولید ازون استفاده شد. گاز ورودی به عنوان خوراک، اکسیژن خالص است که توسط یک کپسول اکسیژن تأمین می‌شود.

از مهم‌ترین تکنولوژی‌ها برای تصفیه آب شناخته شده‌اند [۱۶]. به طور کلی، AOPs زمانی که در جای مناسب خود استفاده شوند، می‌توانند غلظت آلاینده‌ها را از چند صد ppm به کم‌تر از ۵ ppb برسانند، به همین دلیل فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته را فرآیند تصفیه آب قرن ۲۱ می‌نامند [۱۷].

در پژوهشی پساب پالایشگاهی را از طریق راه‌اندازی یک راکتور چند مرحله‌ای با بستر سرامیکی و تحت هوادهی دیفوزری مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از تزریق ماده ردیاب نشان داد که رژیم هیدرولیکی جریان در راکتور چند مرحله‌ای سری از نوع اختلاط کامل است [۶]. در پژوهشی محققان، از فرآیند ازن/پرتوفراينفش/هیدروژن پراکسید، برای تجزیه مواد آلی موجود در پساب پالایشگاهی استفاده کردند. در این تحقیق اثر pH در حذف مواد آلی به عنوان یک فاکتور در تصفیه این پساب‌ها در طول زمان واکنش بررسی شد و راندمان حذف مواد آلی در pH=۱۰ حدود ۵۷٪ و در pH=۴ حدود ۴۹٪ گزارش شد [۷]. در تحقیقی تجزیه ۲-نیتروفلن از پساب‌های پتروشیمی را از طریق فرآیند ازن در یک راکتور نیمه ناپیوسته تحت دوز متغیر ازن و pH مورد بررسی قرار گرفت [۱۳]. نتایج نشان داد به دلیل تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل، راندمان تخریب آلاینده در pH قلیایی بیشتر از محیط اسیدی است. در تحقیق دیگری شکری و همکاران [۱۴] فرآیند تجزیه و تخریب ارتو تولویدین (OT) در پساب صنایع پتروشیمی را از طریق فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (UV/O₃/H₂O₂ و O₃/H₂O₂) در فوتوراکتور در گردش مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند. در این تحقیق اثر برخی از پارامترهای عملیاتی مانند pH، نرخ جریان ازن، دوز OT و غلظت آلاینده پراکسید هیدروژن بررسی شد و از بین فرآیندهای مختلف بر اساس بیشترین بازده تخریب فرآیند UV/O₃/H₂O₂ پیشنهاد شد.

در این تحقیق، اثر استفاده از روش تلفیقی ازوناسیون/فوتوشیمیایی جهت حذف COD پساب پالایشگاهی تبریز بررسی شد. فاکتورهای در نظر گرفته شده برای این کار شامل مقدار COD اولیه (mg/L)، ازون ورودی (g/h)، زمان واکنش (min) و مقدار کاتالیست (mg) بودند که پس از بررسی چندین فاکتور انتخاب شدند. در ادامه با طراحی آزمایش، اثر انفرادی و متقابل این فاکتورها بر روی راندمان حذف COD مورد بررسی قرار گرفت و از طریق روش سطح پاسخ، مقادیر بهینه این فاکتورها جهت رسیدن به بیشترین بازده، تعیین گردید.

(۱) Ortho-Toluidine

جدول ۳- محدوده پارامترها و سطوح متغیرهای آزمایشی برای حذف COD ($\alpha=2$)

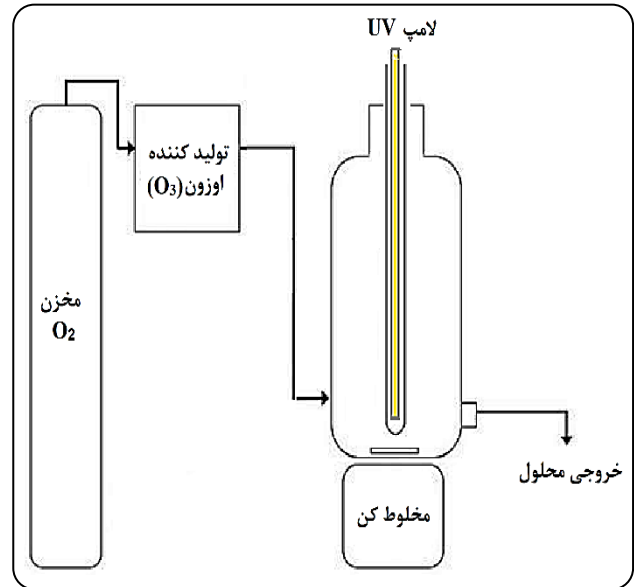
محدوده‌ها و سطوح					متغیر
-۲	-۱	۰	+۱	+۲	
۲۰۰	۴۰۰	۶۰۰	۸۰۰	۱۰۰۰	[COD] _o (mg/L) : (X ₁)
۴	۶	۸	۱۰	۱۲	O ₃ (g/h) : (X ₂)
۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	TiO ₂ (mg/L) : (X ₃)
۵	۲۰	۳۵	۵۰	۶۰	Time (min) : (X ₄)

طراحی آزمایش

طراحی آزمایش، به معنای ایجاد تغییرات هدفمند در مشخصه‌های ورودی یا فاکتورهای یک فرآیند، برای مشاهده تغییرات در یک متغیر مشخص خروجی یا پاسخ^۱ می‌باشد؛ به عبارت بهتر، دانشی است که به کمک آن می‌توان میزان اثرپذیری هر یک از عامل‌های مؤثر (X_1, X_2, X_3, \dots) بر مشخصه‌های خروجی (Y_1, Y_2, Y_3, \dots) را به شکل یک معادله $Y_i = F(X_i)$ بیان کرد. همچنین کاهش تعداد آزمایش‌ها، کاهش زمان، کاهش هزینه، تعیین متغیرهای مهم و تعیین شرایط بهینه^۲ از مزایای استفاده از طراحی آزمایش است [۱۸]. در این تحقیق از روش طراحی مرکب مرکزی^۳ (CCD) جهت طراحی آزمایش استفاده شد. پس از اطمینان از تطابق خوب داده‌های آزمایشگاهی با خروجی مدل، بهینه‌سازی کار با استفاده از روش پاسخ سطح^۴ (RSM) انجام گرفت. از آنجایی که هدف اصلی در مرحله دوم تحقیق، بررسی تأثیرات انفرادی و متقابل پارامترهای عملیاتی بر روی خروجی بود؛ بنابراین ترجیح داده شد، روشی به کار گرفته شود که با در نظر گرفتن حداقل آزمایشات، حداقل خطا را ایجاد کند. بنابراین روش پاسخ سطح بهترین گزینه انتخابی برای دستیابی به این اهداف بود. می‌توان ارتباط بین پارامترهای تأثیرگذار و پاسخ‌های بدست آمده از آزمایشات دانست؛ که به صورت معادله زیر قابل بیان است.

$$\text{Responses (COD Removal\%)} = F(\text{Time, TiO}_2, \text{O}_3, [\text{COD}]_o) \quad (1)$$

به منظور ارزیابی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر روی فرآیند حذف COD، پساب و مدل‌سازی فرآیند، چهار فاکتور اصلی شامل مقدار COD اولیه (mg/L)، ازون ورودی (g/h) و زمان واکنش (min) و مقدار کاتالیست (mg) مورد بررسی قرار گرفتند. سپس در نرم‌افزار Minitab 15 اقدام به طراحی آزمایش بر اساس این چهار فاکتور گردید و ۳۱ آزمایش با دو بار تکرار توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد که شامل پنج بار تکرار در نقطه مرکزی بود. محدوده پارامترها و سطوح مورد استفاده در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۱- شمای کلی از پایلوت ازون‌زنی

در این پایلوت در ابتدا، پساب وارد راکتوری که گنجایش به طور تقریبی ۵ لیتر پساب را دارد، می‌شود. ازون تولید شده توسط ژنراتور پس از عبور از یک فلومتر ازون، به وسیله دیفیوزر به داخل این راکتور که حاوی کاتالیست تیتانیوم‌دی‌اکسید است، وارد می‌شود. پساب موجود در داخل این راکتور، که دارای یک لامپ فرابنفش ۳۰ وات (با توجه به امکانات آزمایشگاه) است، وارد می‌شود. میزان ازون ورودی از طریق اندازه‌گیری میزان دبی گاز ورودی (مخلوط اکسیژن و ازون) (g/h) به سیستم از طریق فلومتر موجود روی ژنراتور و نمایشگر غلظت ازون (g/h) تولیدی به دست آمد. با حاصل ضرب این دو مقدار، میزان دبی جرمی ازون ورودی به سیستم در هر لحظه محاسبه گردید. عملیات ازوناسیون در مدت زمان ۶۰ دقیقه صورت گرفت. در بازه‌های زمانی مربوطه از شیر تعبیه شده در قسمت خروجی راکتور، نمونه‌گیری انجام شد و آنالیزهای مربوطه به منظور اندازه‌گیری میزان COD و pH انجام گردید.

این تحقیق در دو مرحله انجام گرفته است: الف- بررسی تأثیر نوع فرآیند، مقدار COD اولیه، pH، میزان کاتالیست، زمان واکنش و ازون ورودی بر روی درصد حذف COD و ب- تحلیل آماری اثرات انفرادی و متقابل پارامترهای عملیاتی تعیین شده (زمان ازوناسیون، O₃، COD ورودی، مقدار کاتالیست) بر روی درصد حذف آلودگی آلی. جهت بررسی مرحله اول، آزمایشاتی در غلظت‌های اولیه متفاوت، pHهای مختلف، میزان کاتالیست مختلف و ازون ورودی مختلف و تحت شرایط عملیاتی یکسان انجام شد.

(۱) Response
(۳) Central Composite Designs

(۲) Optimum Condition
(۴) Response Surface Method

۵ میلی لیتر سولفوریک اسید اضافه و هم زدیم تا جیوه (II) سولفات به طور کامل در محلول حل شود. در حین اختلاط محلول سرد نگه داشته شد تا از تبخیر مواد فرار جلوگیری گردد. سپس ۲۵ میلی لیتر محلول پتاسیم دی کرومات به آن اضافه و مخلوط کردیم. در ادامه ارلن به مبرد وصل شده و جریان آب سرد مبرد باز شد. باقیمانده سولفوریک اسید (۷۰ میلی لیتر) از انتهای باز مبرد به محلول اضافه شد. در تمام مراحل اضافه کردن اسید، محلول هم زده می شد تا مواد به طور کامل مخلوط گردند. نکته مهم این است که پیش از حرارت دادن به مخلوط هضم، بایستی آن را به خوبی هم زد تا از گرم شدن موضعی ارلن و پخش شدن احتمالی مواد درون آن به خارج جلوگیری شود. انتهای باز مبرد با یک بشر کوچک پوشانده شد تا از ورود مواد خارجی به مخلوط در حال هضم جلوگیری گردد. مخلوط به مدت دو ساعت هضم شد. در پایان این مدت، مبرد از انتها با آب مقطر شستشو داده و از ارلن جدا شد. در ادامه مخلوط تا دو برابر حجمش با آب مقطر رقیق گردید و تا رسیدن به دمای اتاق اجازه داده شد تا خنک گردد. سپس پتاسیم دی کرومات باقیمانده با استفاده از محلول FAS در حضور دو تا سه قطره شناساگر فروئین تیترا شد. تغییر رنگ از سبز-آبی به قهوه‌ای مایل به قرمز به عنوان نقطه پایانی تیتراسیون در نظر گرفته شد. به روشی مشابه، محلولی شامل مجموع واکنشگرها در آب مقطر هم حجم نمونه (محلول شاهد) نیز هضم شده و تیتراسیون روی آن انجام گرفت و سپس COD با استفاده از معادله ۳ به دست آمد [۲۲]:

$$\text{حجم نمونه} / ۸۰۰۰ \times \text{مولاریته FAS} \times (\text{حجم مصرفی FAS}) \quad (۳)$$

برای نمونه - حجم مصرفی FAS برای شاهد) COD =

نتایج و بحث

در این قسمت، کلیه نتایج حاصل از آزمایش‌های مختلف طی فرآیندهای گوناگون به صورت جدول و نمودار آورده شده است و به بررسی میزان تخریب و حذف COD با استفاده از نانو ذره تیتانیم دی اکسید به عنوان کاتالیست تحت فرآیند ازوناسیون و پرتو فرابنفش پرداخته شده و در این راستا پارامترهای مختلفی مانند نوع فرآیند، pH، مقدار COD اولیه، غلظت کاتالیست و میزان ازون تزریقی و زمان واکنش مورد مطالعه قرار گرفته و سپس بر اساس طراحی آزمایش انجام شده، تأثیر انفرادی و متقابل پارامترهای COD اولیه، نوع کاتالیست، O₃ و مدت زمان فرآیند بررسی و تحلیل شده است.

معادله درجه دوم چندجمله‌ای زیر، برای ارتباط بین متغیرهای وابسته و غیروابسته مورد استفاده قرار گرفت [۱۹ و ۲۰]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (۲)$$

$$+ \varepsilon \quad i \neq j$$

که Y متغیر پاسخ (راندمن حذف)، X_i و X_j سطوح آزمایشی متغیرها، ε خطای تصادفی، β_i ضریب همبستگی^۱ عامل‌های خطی، β_{ii} ضریب همبستگی عامل‌های درجه دوم، β_{ij} ضریب همبستگی متقابل i و j، و k تعداد متغیرهاست.

پس از انجام آزمایشات، جهت تحلیل آماری نتایج به دست آمده و بررسی تأثیر پارامترها، محاسبات و ترسیم‌هایی شامل مشخص کردن فاکتورهای موجود در جدول آنالیز واریانس^۲ (مانند: درجه آزادی^۳ برای هر فاکتور، مجموع مربعات^۴ پاسخ، میانگین مربعات^۵ پاسخ، و مقادیر p و F و مقدار R²) و منحنی‌های اثر، به صورت تابعی از مقدار متوسط پاسخ انجام شد.

برای بررسی تأثیر پارامترهای تعیین شده بر راندمن فرآیند، از ستون‌های مقدار F و مقدار p در جدول آنالیز واریانس استفاده می‌شود. با توجه به مقادیر موجود در این ستون‌ها، پارامتر تأثیرگذار بر پاسخ فرآیند، پارامتری است که مقدار p آن کوچک‌تر از ۰/۰۵ باشد. هرچه این مقدار به عدد صفر نزدیک‌تر شود، تأثیر اثر مربوطه در مشخصه‌های خروجی بیشتر خواهد بود. همچنین، پارامترهایی که مقدار p آن‌ها یکسان یا نزدیک به هم است، به یک نسبت بر روی پاسخ تأثیرگذار نیستند. بلکه پارامتری که مقدار F آن بزرگ‌تر باشد، مؤثرتر واقع می‌شود [۱۹ و ۲۱].

نحوه انجام آزمایشات

برای انجام آزمایشات مرحله اول و دوم این تحقیق، نخست، آماده‌سازی پساب ورودی به راکتور شیشه‌ای صورت پذیرفت. سپس حدود ۵ لیتر از پساب تهیه شده، وارد راکتور شد و فرآیند تحت شرایط تعیین شده، انجام گرفت. بازه زمانی جهت انجام فرآیند، ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در طول انجام فرآیند، جهت بررسی راندمن تصفیه و چگونگی تأثیر پارامترها بر راندمن فرآیند، در زمان‌های مختلف نمونه برداری انجام شد.

روش انجام آزمایش COD

۵۰ میلی لیتر از نمونه را در ارلن هضم ریخته و سپس به آن ۱ گرم جیوه (II) سولفات، چندین مهره شیشه‌ای (مهره جوش) و

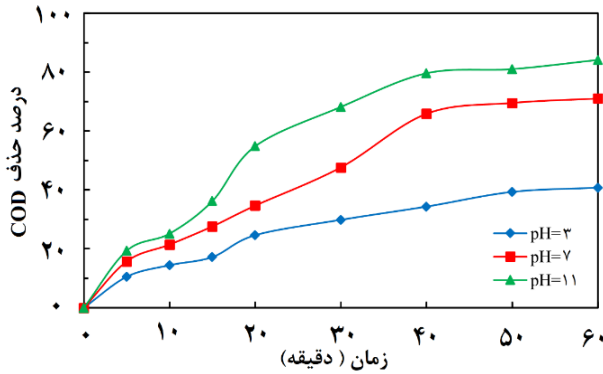
(۱) Regression coefficient

(۳) Degress Of Freedom

(۵) Mean of Squares

(۲) Analysis of Variance

(۴) Sum of Squares



شکل ۳- تأثیر pH اولیه بر روی میزان حذف بر حسب درصد حذف (مقدار COD ۷۰۰ mg/L، جریان گاز حاوی ازون با دبی ۱۰ g/h، میزان TiO_2 ۲۵۰ mg/L، فرآیند تلفیقی $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$)

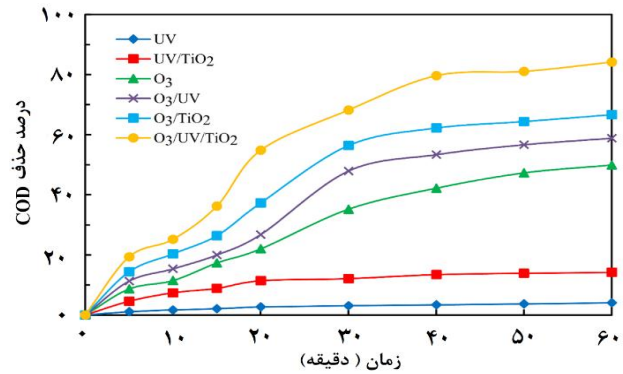
بررسی تأثیر pH اولیه بر روی درصد حذف COD

در این قسمت، محلولی با COD اولیه ۷۰۰ میلی گرم برلیتر، در pH های ۳، ۷، ۱۱ تحت شرایط آزمایش قرار گرفت. جریان گاز حاوی ازون با دبی ۱۰ g/h، به سیستم تزریق شد. میزان TiO_2 ۲۵۰ mg/L در نظر گرفته شد. فرآیندی که برای بررسی این پارامتر استفاده شده است، فرآیند تلفیقی $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ بوده است. مدت زمان فرآیند ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد که در طول این مدت، طی بازه‌های زمانی مختلف نمونه‌برداری انجام گرفت (در این مرحله بعد از وارد کردن پساب و اضافه کردن کاتالیزور TiO_2 به مقدار ۲۵۰ mg/L به محلول، با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار محیط را اسیدی کرده و روش کوپل بروی محلول انجام شد. یک بار هم همین مراحل برای محیط بازی توسط سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار انجام شد). با توجه به شکل ۳ می‌توان دریافت هنگامی که pH از ۳ به ۱۱ تغییر می‌یابد، یک اثر افزایشی در حذف مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت در سیستم‌های ازوناسیون، تغییرات pH موثر است. بنابراین هرگونه افزایش درصد حذف حین ازوناسیون محلول با افزایش pH می‌تواند به دلیل واکنش‌های مستقیم یا غیر مستقیم ازون باشد.

تحت شرایط اسیدی، اکسایش مستقیم با مولکول ازون از مکانیسم اصلی بوده و تحت شرایطی مانند pH بالا، پرتو فرابنفش در حضور کاتالیزور، رادیکال‌های هیدروکسیل عامل اکسیدکننده، غالب می‌باشند و درجه اکسیدکنندگی بالاست. پس با توجه به داده‌های آزمایشگاهی می‌توان گفت؛ افزایش pH باعث افزایش ظهور رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردد [۱۸]. به همین دلیل در بقیه آزمایشات از pH بهینه (pH=۱۱) استفاده گردید.

بررسی تأثیر میزان کاتالیزور TiO_2 بر روی درصد حذف COD

در این قسمت، میزان تیتانیوم اکسید تحت شرایط آزمایش قرار گرفتند. مقدار متوسط pH اولیه نمونه‌های مزبور در حدود ۱۱ تنظیم شد.



شکل ۴- تغییرات انواع فرآیندها به صورت تابعی از زمان واکنش بر حسب درصد حذف. مقدار pH اولیه در حدود ۱۱، مقدار COD اولیه ۷۰۰ mg/L، جریان گاز حاوی ازون با دبی ۱۰ g/h و میزان TiO_2 ۲۵۰ mg/L

بررسی تأثیر نوع فرآیند بر روی درصد حذف COD

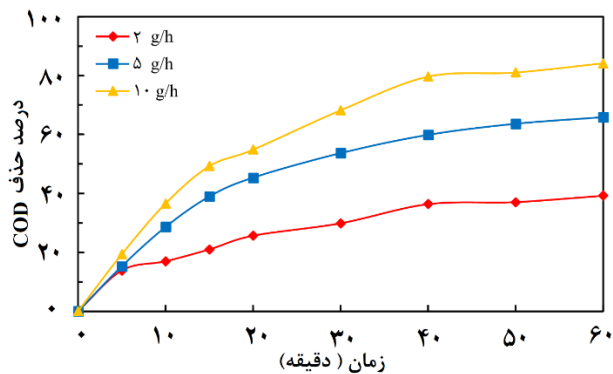
انتخاب نوع فرآیند مناسب در میزان حذف آلاینده بسیار حائز اهمیت است. به همین خاطر، انواع فرآیند تحت شرایط آزمایش قرار گرفت. مقدار متوسط pH اولیه نمونه‌های مذکور در حدود ۱۱ بوده است. مقدار COD ۷۰۰ mg/L انتخاب شد. جریان گاز حاوی ازون با دبی ۱۰ g/h، به سیستم تزریق شد. میزان TiO_2 ۲۵۰ mg/L در نظر گرفته شد. مدت زمان فرآیند ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد که در طول این مدت، طی بازه‌های زمانی مختلف نمونه‌برداری انجام گرفت. نتایج در شکل ۴ که نشان‌دهنده تغییرات راندمان تخریب به صورت تابعی از زمان واکنش است، نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴ می‌توان نتیجه گرفت، حداکثر مقدار حذف COD، در محلولی که نوع فرآیند آن $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ می‌باشد، ۸۴/۱۶٪ و راندمان تخریب برای فرآیندهای O_3/TiO_2 ، O_3/UV ، O_3 ، UV/TiO_2 و UV به ترتیب حدود ۶۶٪/۶۶، ۵۸٪/۵۸، ۴۹٪/۴۹، ۱۴٪/۱۴ و ۴٪/۴ می‌باشد. در اکثر روش‌های اکسیداسیونی پیشرفته هزینه بالا و سرعت تخریب پایین می‌باشد، به همین منظور از ترکیب فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای پایین آوردن زمان تخریب یا بالا بردن سرعت تخریب استفاده می‌گردد. با کوپل کردن فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با یکدیگر رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش یافته و مقدار COD کاهش می‌یابد [۲۳]. با توجه به شکل ۴ بهترین و ایده‌آل‌ترین حالت برای تخریب، کوپل ازوناسیون/ پرتو فرابنفش در حضور نانوذره تیتانیوم دی‌اکسید می‌باشد که تخریب در زمان ۶۰ دقیقه انجام یافته است.

چنانکه مشاهده می‌شود با افزایش مواد اکسند در فرآیند (ازون، پرتو فرابنفش، TiO_2)، میزان حذف COD افزایش یافته و راندمان حذف افزایش پیدا می‌کند. دلایل این رفتار را می‌توان در موارد زیر یافت [۲۲ و ۲۴]: الف- تولید جفت الکترون حفره در TiO_2 به روش فراصوت،

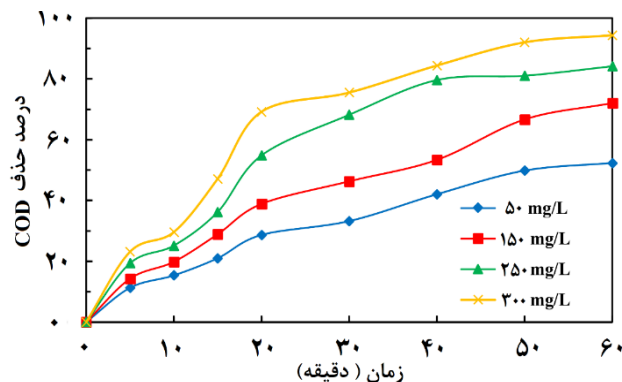
ب- افزایش انحلال O_3 در حضور TiO_2 و UV،

ج- فعالیت ازون به عنوان پذیرنده الکترون، جلوگیری از ترکیب

دوباره الکترون-حفره.



شکل ۵- تأثیر میزان آزون ورودی بر روی میزان حذف برحسب درصد حذف (مقدار متوسط pH اولیه ۱۱، مقدار COD، ۷۰۰ mg/L، میزان TiO_2 ، ۲۵۰ mg/L و فرآیند تلفیقی $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$)



شکل ۴- تأثیر میزان تیتانیوم اکسید بر روی میزان حذف برحسب درصد حذف (مقدار متوسط pH اولیه ۱۱، مقدار COD، ۵۰ mg/L، جریان گاز حاوی آزون با دبی ۱۰ g/h و فرآیند تلفیقی $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$)

مدت زمان فرآیند ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد که در طول این مدت، طی بازه‌های زمانی مختلف نمونه‌برداری انجام گرفت. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است.

همان‌طور که از نمودار شکل ۵ ملاحظه می‌شود، با افزایش دبی آزون، به دلیل آنکه میزان حلالیت آزون در یک زمان ثابت افزایش می‌یابد، میزان بیشتری از COD تخریب می‌گردد. در مورد آزمایش‌های مربوط به دبی ۲g/h و ۵g/h و ۱۰g/h به نظر می‌رسد حداکثر حذف COD، پس از حدود ۶۰ دقیقه اتفاق می‌افتد و در مورد آزمایش‌های مربوط به دبی ۱۰g/h، حداکثر میزان حذف در زمان ۶۰ اتفاق می‌افتد که دلیل آن این است که در شرایط عملیاتی یکسان، هرچه دبی آزون افزایش می‌یابد، میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و در کنار آن، سرعت حذف COD افزایش می‌یابد. به عبارتی سرعت حذف COD در آزمایش‌های با شرایط یکسان و با دبی بالاتر، در مقایسه با دبی پایین، بیشتر می‌باشد.

بررسی و تحلیل تأثیر انفرادی و متقابل پارامترها بر روی درصد حذف، براساس روش پاسخ سطح (RSM)

بعد از طراحی آزمایش از طریق روش CCD، و انجام آزمایشات با ۲ بار تکرار، نتایج حاصل در جدول ۴ گزارش شد. نتایج میانگین آزمایش‌ها و نتایج حاصل از مدل RSM به ترتیب در دو ستون آخر این جدول گزارش شده است. ابتدا نیاز است درستی داده‌های حاصل از آزمایش‌ها بررسی شود شکل ۶ منحنی توزیع نرمال و مقادیر باقیمانده از طریق مدل را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود خطی بودن منحنی توزیع نرمال و تصادفی بودن توزیع مقادیر باقیمانده نشانگر مناسب بودن مدل می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مدل حاصل می‌تواند با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدل‌سازی نموده و برای پیش‌بینی متغیر خروجی در شرایط دیگر به کار رود [۱۹ و ۲۰].

مقدار COD، ۷۰۰ mg/L انتخاب شد. جریان گاز حاوی آزون با دبی ۱۰ g/h، به سیستم تزریق شد. فرآیندی که برای بررسی این پارامتر استفاده شده است، فرآیند تلفیقی $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ بوده است. مدت زمان فرآیند ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد که در طول این مدت، طی بازه‌های زمانی مختلف نمونه‌برداری انجام گرفت. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است.

همان‌طور که از نمودار شکل ۴ ملاحظه می‌شود، با افزایش میزان تیتانیوم اکسید، به دلیل آنکه میزان تولید رادیکال در یک زمان ثابت افزایش می‌یابد، میزان بیشتری از COD تخریب می‌گردد. در مورد آزمایش‌های مربوط به میزان تیتانیوم اکسید ۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ mg/L، به نظر می‌رسد حداکثر حذف محلول، در مدت ۶۰ دقیقه، برای میزان تیتانیوم اکسید ۳۰۰ mg/L اتفاق می‌افتد، که دلیل آن این است که در شرایط عملیاتی یکسان، هرچه میزان تیتانیوم افزایش می‌یابد، میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و در کنار آن، سرعت حذف محلول افزایش می‌یابد. به عبارتی سرعت حذف ماده در آزمایش‌هایی با شرایط یکسان و با میزان بیشتر، در مقایسه با میزان تیتانیوم کمتر بیشتر می‌باشد [۲۲ و ۲۵]. به عبارت دیگر، تیتانیوم اکسید این امکان را فراهم می‌کند که الکترون‌ها هنگامی که به وسیله نور مرئی تحریک می‌شوند به سطوح بالاتر انرژی انتقال یابند. این انتقال، حفره‌هایی روی سطح ایجاد می‌کند که ساختار پساب را تجزیه می‌کنند.

بررسی تأثیر میزان آزون ورودی بر روی درصد حذف COD

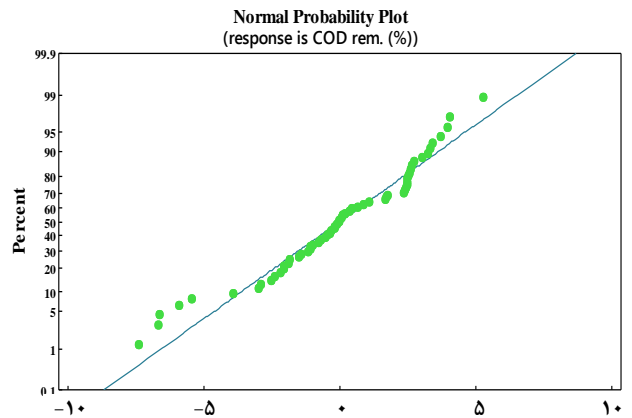
در این قسمت، میزان آزون ورودی جهت حذف COD تحت شرایط آزمایش قرار گرفت. مقدار متوسط pH اولیه نمونه‌های مزبور در حدود ۱۱ بوده است. مقدار COD، ۷۰۰ mg/L انتخاب شد. میزان TiO_2 ، ۲۵۰ mg/L در نظر گرفته شد. فرآیندی که برای بررسی این پارامتر استفاده شده است، فرآیند تلفیقی $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ بوده است.

جدول ۴- نتایج تجربی طراحی آزمایش و جواب‌های حاصل از RSM

درصد حذف (%)		تجربی		Time (min)	TiO ₂ (mg)	O ₃ (g/h)	[COD] ₀ (mg/L)	شماره آزمایش
مدل	میانگین	تجربی ۲	تجربی ۱					
۳۷/۷۵	۴۰/۴۸	۴۰/۵۲	۴۰/۴۵	۲۰	۱۰۰	۴	۲۰۰	۱
۱۲/۱۶	۱۵/۹۲	۱۶/۲۸	۱۵/۵۶	۲۰	۱۰۰	۴	۴۰۰	۲
۶۲/۰۹	۶۵/۲۴	۶۵/۳۷	۶۵/۱۱	۲۰	۱۰۰	۸	۲۰۰	۳
۳۱/۶۲	۳۴/۶۲	۳۴/۶۶	۳۴/۵۸	۲۰	۱۰۰	۸	۴۰۰	۴
۵۴/۹۹	۵۷/۱۳	۵۷/۱۹	۵۷/۰۸	۲۰	۲۰۰	۴	۲۰۰	۵
۲۴/۴۴	۲۷/۰۹	۲۷/۷۱	۲۶/۴۷	۲۰	۲۰۰	۴	۴۰۰	۶
۷۴/۴۳	۷۳/۳۴	۷۴/۴۶	۷۲/۲۲	۲۰	۲۰۰	۸	۲۰۰	۷
۳۹	۳۶/۸۳	۳۶/۰۹	۳۷/۵۸	۲۰	۲۰۰	۸	۴۰۰	۸
۶۴/۴۹	۶۹/۳۰	۶۸/۶۸	۶۹/۹۲	۴۰	۱۰۰	۴	۲۰۰	۹
۲۸/۵۱	۳۰/۳۷	۳۰/۴۱	۳۰/۳۳	۴۰	۱۰۰	۴	۴۰۰	۱۰
۹۰/۹۹	۸۹/۱۲	۸۸/۵۶	۸۹/۶۸	۴۰	۱۰۰	۸	۲۰۰	۱۱
۵۰/۱۳	۵۰/۶۲	۵۰/۶۶	۵۰/۵۹	۴۰	۱۰۰	۸	۴۰۰	۱۲
۷۹/۵۰	۷۷/۲۷	۷۷/۸۹	۷۶/۶۶	۴۰	۲۰۰	۴	۲۰۰	۱۳
۳۸/۵۶	۳۸/۰۵	۳۸/۹۹	۳۷/۱۱	۴۰	۲۰۰	۴	۴۰۰	۱۴
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۴۰	۲۰۰	۸	۲۰۰	۱۵
۵۵/۲۹	۵۳/۳۲	۵۳/۲۱	۵۳/۴۴	۴۰	۲۰۰	۸	۴۰۰	۱۶
۸۸/۱۵	۸۶/۵۹	۸۷/۶۳	۸۵/۵۵	۳۰	۱۵۰	۶	۱۰۰	۱۷
۱۶/۷۳	۱۴/۸۸	۱۴/۶۲	۱۵/۱۵	۳۰	۱۵۰	۶	۵۰۰	۱۸
۳۵/۳۴	۳۰/۶۹	۳۱/۹۵	۲۹/۴۴	۳۰	۱۵۰	۲	۳۰۰	۱۹
۷۸/۱۶	۸۰/۶۵	۸۰/۶۱	۸۰/۶۹	۳۰	۱۵۰	۱۰	۳۰۰	۲۰
۴۲/۶۳	۳۹/۳۷	۳۹/۲۸	۳۹/۴۷	۳۰	۵۰	۶	۳۰۰	۲۱
۶۵/۰۳	۶۸/۸۸	۶۹/۱۵	۶۸/۶۲	۳۰	۲۵۰	۶	۳۰۰	۲۲
۲۵/۸۶	۲۰/۴۸	۲۱/۸۷	۱۹/۱۰	۱۰	۱۵۰	۶	۳۰۰	۲۳
۶۸/۸۸	۷۰/۸۵	۷۰/۵۳	۷۱/۱۷	۵۰	۱۵۰	۶	۳۰۰	۲۴
۵۰/۷۷	۵۰/۵۴	۵۰/۱۰	۵۰/۹۸	۳۰	۱۵۰	۶	۳۰۰	۲۵
۵۰/۷۷	۵۰/۹۷	۵۱/۴۷	۵۰/۴۷	۳۰	۱۵۰	۶	۳۰۰	۲۶
۵۰/۷۷	۵۰/۷۹	۵۰/۴۲	۵۱/۱۷	۳۰	۱۵۰	۶	۳۰۰	۲۷
۵۰/۷۷	۵۰/۵۷	۵۰/۲۶	۵۰/۸۹	۳۰	۱۵۰	۶	۳۰۰	۲۸
۵۰/۷۷	۵۰/۳۹	۵۰	۵۰/۷۸	۳۰	۱۵۰	۶	۳۰۰	۲۹
۵۰/۷۷	۵۱/۲۴	۵۱/۸۷	۵۰/۶۲	۳۰	۱۵۰	۶	۳۰۰	۳۰
۵۰/۷۷	۵۰/۹۲	۵۰/۵۹	۵۱/۲۶	۳۰	۱۵۰	۶	۳۰۰	۳۱

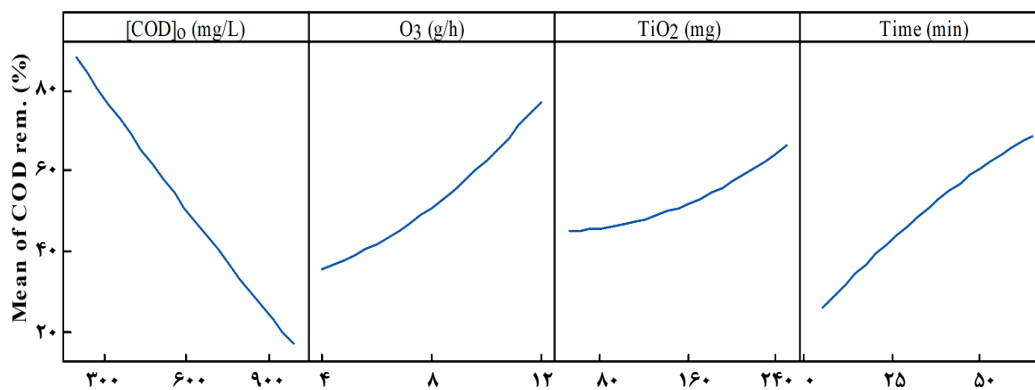
شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب تأثیر پارامترهای اصلی و برهمکنش پارامترها را بر روی درصد حذف COD نشان می‌دهند. رفتار منحنی‌ها در شکل ۷ دقیقاً مطابق نتایج به دست آمده در قسمت قبلی است (شکل‌های ۴ و ۵) که با افزایش ازون و مقدار کاتالیست TiO₂، درصد حذف COD روند افزایشی داشت. با افزایش زمان نیز درصد حذف COD از پساب پالایشگاه روند افزایشی خواهد داشت. همچنین مشخص است هرچه غلظت COD در پساب بیشتر گردد، درصد حذف COD کاهش خواهد بود. این نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Minitab رسم شده است.

با توجه به نتایج آزمایش به دست آمده در جدول ۴، جدول آنالیز واریانس حاصل، مطابق جدول ۵ خواهد شد. در این جدول از طریق مقادیر p،



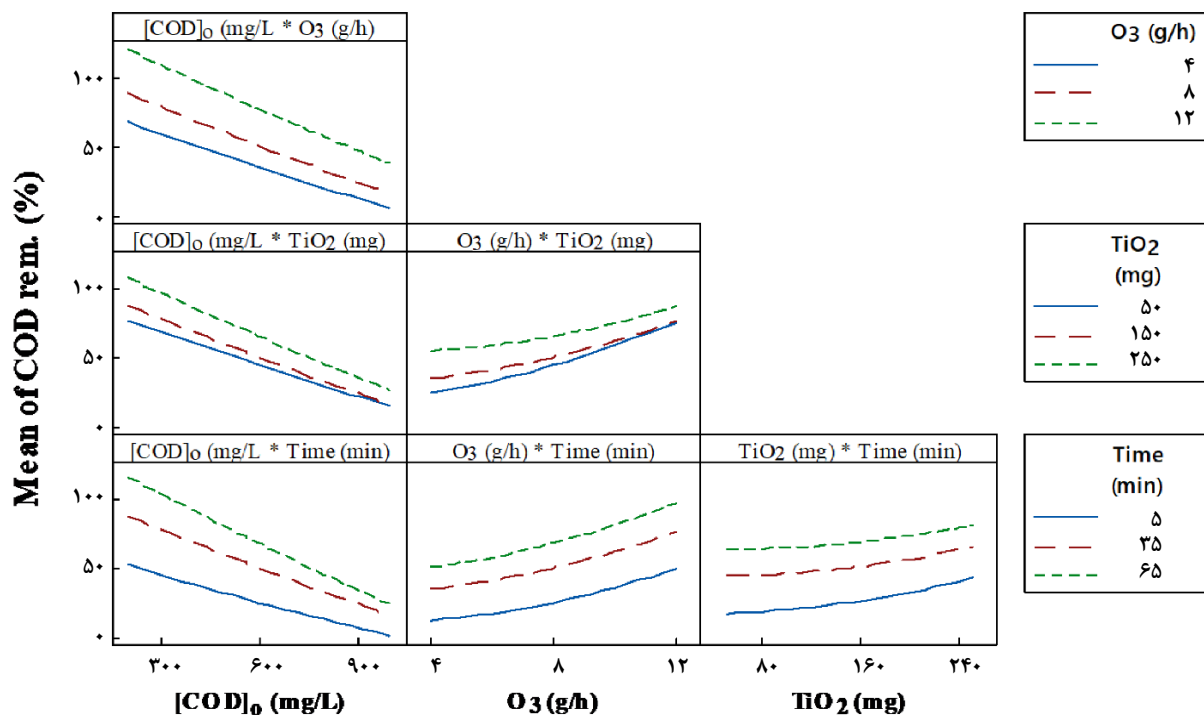
شکل ۶- مقایسه نتایج تجربی راندمان حذف COD با نتایج حاصل از مدل RSM

Main Effects Plot for COD rem. (%)



شکل ۷- منحنی اثرهای اصلی، برای درصد حذف COD، بر اساس مقدار متوسط

Interaction Plot for COD rem. (%)



شکل ۸ - منحنی اثرهای متقابل برای درصد حذف COD

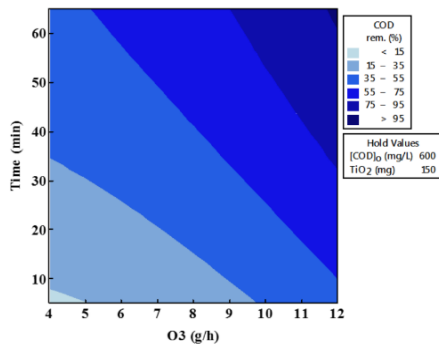
خواهند بود. همچنین مقادیر بالای R^2 و $R^2(Adj)$ به دست آمده برای این مدل، موید قابل اعتماد بودن نتایج خروجی از مدل می باشد. R^2 مقدار تغییرات را در پاسخ مشاهده شده نشان می دهد که بوسیله مدل توجیه می شود؛ در اینجا، ۹۸/۳۱٪ از تغییرات در پاسخ بوسیله مدل توجیه می شود. $R^2(Adj)$ در واقع R^2 اصلاح شده است که بر اساس تعداد عبارتهای موجود در رابطه به دست آمده برای مدل حاصل می شود، به طوری که اگر عبارتهایی که لازم نیستند (تأثیر ناچیزی در رابطه دارند) حذف شوند $R^2(Adj)$ حاصل می شود [۲۱].

می توان میزان تاثیرپذیری هر فاکتور را (مقادیر کمتر از ۰/۰۵) بر روی درصد حذف COD پساب پالایشگاه، معین کرد. با توجه به این مقادیر، مشخص است تمامی فاکتورهای اصلی به دلیل داشتن مقدار p نزدیک صفر، بر روی میزان حذف COD پساب پالایشگاهی، موثر خواهند بود. همچنین از بین فاکتورهای مرتبه دوم، مقدار ازون موثر است. در بین فاکتورهای برهمکنشی نیز غلظت COD-زمان، مقدار ازون-کاتالیست و غلظت COD-ازون دارای مقدار p کمتر از ۰/۰۵ بوده، لذا بر روی درصد حذف COD موثر

جدول ۵ - آنالیز واریانس برای درصد حذف

مقدار P	مقدار F	میانگین مربعات	مجموع مربعات	درجه آزادی	منبع تغییرپذیری
۰/۰۰۰	۱۴۰۵/۲۲	۱۵۲۹۸/۹	۱۵۲۹۸/۹	۱	[COD] ₀ (mg/L)
۰/۰۰۰	۴۶۴/۶۸	۵۰۵۹	۵۰۵۹	۱	O ₃ (g/h)
۰/۰۰۰	۱۳۸/۲۴	۱۵۰۵/۱	۱۵۰۵/۱	۱	TiO ₂ (mg/L)
۰/۰۰۰	۵۱۰/۰۱	۵۵۵۲/۶	۵۵۵۲/۶	۱	Time(min)
۰/۳۴۵	۰/۹۱	۹/۹	۹/۹	۱	[COD] ₀ _ [COD] ₀
۰/۰۰۰	۱۵/۴۰	۱۶۷/۷	۱۶۷/۷	۱	O ₃ _ O ₃
۰/۰۸۶	۳/۰۷	۳۳/۴	۳۳/۴	۱	TiO ₂ _ TiO ₂
۰/۰۵۷	۳/۸۱	۴۱/۵	۴۱/۵	۱	Time_ Time
۰/۰۴۲	۴/۳۸	۴۷/۷	۴۷/۷	۱	[COD] ₀ _ O ₃
۰/۰۹۸	۲/۸۵	۴۹/۲	۴۹/۲	۱	[COD] ₀ _ TiO ₂
۰/۰۰۰	۱۹/۸۶	۲۱۶/۲	۲۱۶/۲	۱	[COD] ₀ _ Time
۰/۰۴۱	۴/۴۰	۴۷/۹	۴۷/۹	۱	O ₃ _ TiO ₂
۰/۳۵۸	۰/۸۶	۹/۴	۹/۴	۱	O ₃ _ Time
۰/۳۴۵	۰/۹۱	۹/۹	۹/۹	۱	TiO ₂ _ Time
		۱۰/۹	۵۱۱/۷	۴۷	خطا
			۲۸۵۶۸/۵	۶۱	کل

R² = ۰/۹۸۳۱ , R² (Adj) = ۰/۹۶۲۹

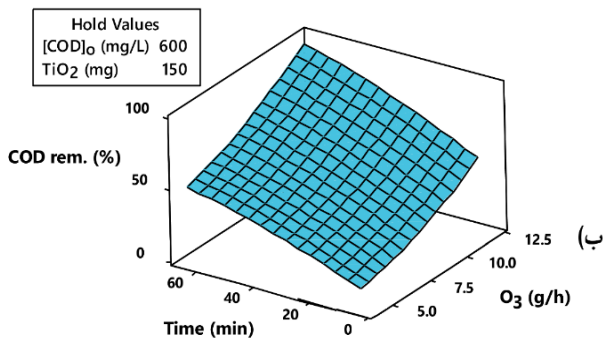


(الف)

با توجه به نتایج جدول ۵ معادله درجه دوم چندجمله‌ای به دست آمده از مدل که ارتباط بین متغیرهای وابسته و غیروابسته را نشان می‌دهد به صورت معادله ۴ خواهد شد:

$$\% \text{ Rem. COD} = -4.6 - 0.0278 X_1 + 2.76 X_2 + 0.1627 X_3 + 1.475 X_4 + 0.345 X_2^2 - 0.00305 X_1 X_2 - 0.000866 X_1 X_4 - 0.01224 X_2 X_3 \quad (۴)$$

X₁: [COD]₀ (mg/l); X₂: O₃ (g/h); X₃: TiO₂ (mg); X₄: Time (min)



(ب)

شکل ۹ - (الف) نمودار دو بعدی و (ب) نمودار سه بعدی راندمان درصد حذف COD بر حسب دبی ازون ورودی و زمان انجام فرآیند O₃/UV/TiO₂

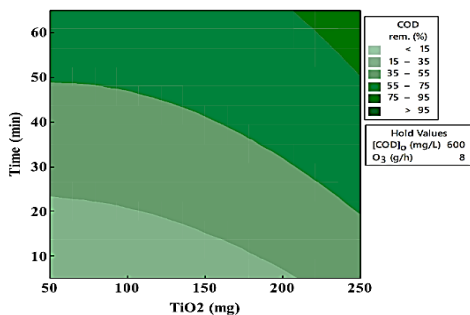
افزایش می‌یابد. افزایش راندمان حذف COD با افزایش دبی ازون ورودی را می‌توان به تشکیل مقدار بیشتر رادیکال هیدروکسیل مربوط دانست.

با توجه به نتایج حاصل می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مدل حاصل می‌تواند با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدلسازی نموده و برای پیش‌بینی متغیر خروجی در شرایط دیگر بکار رود. با استفاده از نتایج حاصل و نرم‌افزار Minitab15 می‌توان نمودارهای دوبعدی (کانتور) و سه بعدی (رویه) را رسم کرد. در این نمودارها، دو متغیر ثابت نگه‌داشته شده و بقیه متغیرها در محدوده آزمایشی تغییر می‌یابند.

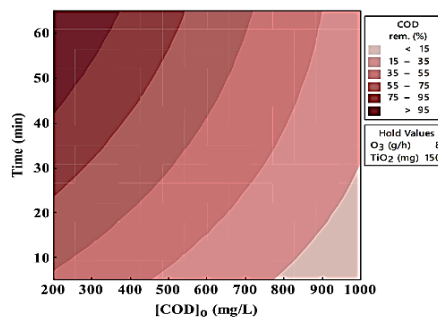
شکل (۹) نمودارهای دو بعدی و سه بعدی راندمان حذف COD را به عنوان تابعی از ازون ورودی و زمان واکنش برای پسابی با مقدار COD ۶۰۰ mg/L و مقدار کاتالیست ۱۵۰ mg/L را نشان می‌دهد. دبی ازون ورودی یکی از اثرگذارترین پارامترها در کارایی فرآیند ازوناسیون / فوتوکاتالیست می‌باشد. این شکل‌ها نشان می‌دهند که با افزایش دبی ازون ورودی تا حدود ۱۰ (g/h)، راندمان حذف COD

(۱) Contour

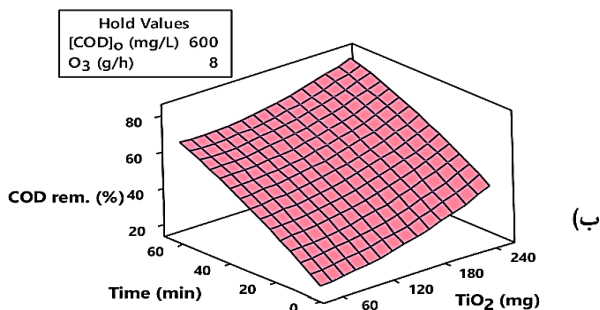
(۲) Surface



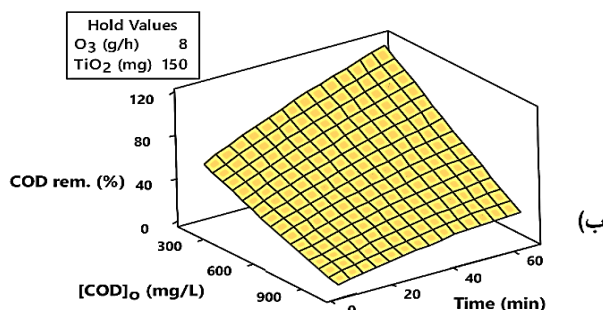
(الف)



(الف)



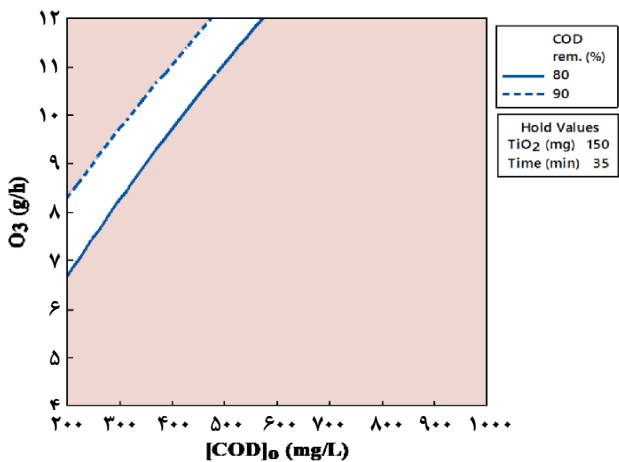
(ب)



(ب)

شکل ۱۱ - الف) نمودار دو بعدی و ب) نمودار سه بعدی راندمان درصد حذف COD برحسب مقدار کاتالیست و زمان فرآیند O₃/UV/TiO₂

شکل ۱۰ - الف) نمودار دو بعدی و ب) نمودار سه بعدی راندمان درصد حذف COD برحسب مقدار COD و زمان انجام فرآیند O₃/UV/TiO₂



شکل ۱۲ - منحنی ناحیه بهینه برای درصد حذف COD، بر اساس مقدار متوسط

جدول ۷- شرایط بهینه پارامترهای عملیاتی برای راندمان حذف بیشینه

مقدار بهینه	متغیر
۲۰۰	[COD] _۰ (mg/L) (X ₁)
۵	O ₃ (g/h) (X ₂)
۲۰۰	TiO ₂ (mg/L) (X ₃)
۵۰	Time (min) (X ₄)
۹۶/۳۱	راندمان حذف پیش‌بینی شده (%)
۹۴/۶۰	راندمان حذف تجربی در این شرایط (%)

روش رویه پاسخ را در مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند تلفیقی ازوناسیون / فوتوشیمیایی نشان می‌دهد.

شکل ۱۰ نمودارهای دو بعدی و سه بعدی راندمان حذف را به‌عنوان تابعی از مقدار COD و زمان انجام فرآیند برای دبی ازون ورودی ۸ g/h و مقدار کاتالیست ۱۵۰ mg/L نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود با افزایش مقدار COD در پساب، راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند. دلیل این امر این است که در شرایط عملیاتی ثابت، مقدار مشخصی از حدواسط‌های فعال که مسئول تخریب پساب هستند، تولید می‌گردند. در صورتی که مقدار COD افزایش یابد، مقدار رادیکال هیدروکسیل برای حذف غلظت بالای پساب کافی نخواهد بود و راندمان حذف COD کاهش می‌یابد.

شکل ۱۱ نمودارهای دو بعدی و سه بعدی راندمان حذف COD را به‌عنوان تابعی از مقدار کاتالیست و زمان واکنش برای غلظت ۶۰۰ mg/L و ازون ورودی ۸ g/h نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود با افزایش مقدار کاتالیست، راندمان حذف افزایش پیدا می‌کند که این افزایش، در نتیجه افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل درون محلول می‌باشد.

همچنین شکل ۱۲ نمودار ناحیه بهینه را برای انجام فرآیند حذف بهتر نشان می‌دهد. حالت مطلوب در حذف پساب، رسیدن به مقدار ماکزیمم راندمان می‌باشد. این راندمان با توجه به این شکل و جدول ۶ برابر ۹۶/۳۱ درصد توسط مدل پیش‌بینی شد. مقادیر مطلوب غلظت اولیه COD پساب، ازون ورودی، زمان واکنش و مقدار کاتالیست به ترتیب برابر ۲۰۰ mg/l، ۵ g/h، ۵۰ min و ۲۰۰ mg/l بود. با در نظر گرفتن این شرایط، درصد حذف به‌دست آمده از نتایج آزمایشگاهی برابر ۹۴/۶۰ درصد حاصل شد که نسبت به پیش‌بینی حدود ۱/۸٪ خطا دارد که قابل قبول است. این امر موفقیت استفاده از

نتیجه گیری

غلظت COD اولیه-زمان و ازون-مقدار کاتالیست TiO_2 دارای مقدار P کوچکتر از ۰/۰۵ بودند و در نتیجه بر روی خروجی سیستم تاثیر داشتند. در نهایت مقادیر بهینه فاکتورهای اصلی جهت رسیدن به بیشینه مقدار حذف COD (یعنی ۹۶/۳۱) از پساب پالایشگاهی توسط مدل برابر 200 mg/l ، 5 g/h ، 200 mg/l و 50 min به ترتیب برای غلظت اولیه COD پساب، ازون ورودی، مقدار کاتالیست TiO_2 و زمان واکنش پیش‌بینی شد. با در نظر گرفتن مقادیر مطلوب پیش‌بینی شده برای فاکتورهای اصلی توسط مدل، اما نتایج آزمایش حاکی از حذف ۹۴/۶٪ غلظت COD پساب بود. این اختلاف ناچیز بیان‌گر کارایی خوب روش رویه پاسخ در مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند بود.

در این پژوهش، به‌هدف یافتن فرآیند مناسب جهت حذف مناسب COD از پساب پالایشگاهی، فرآیندهای مختلف شامل ازون، پرتوفراپنفش و نانوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید و کوپل آن‌ها با یکدیگر بر روی پساب انجام شد. مشاهده شد که با افزایش مواد اکسنده در فرآیند (ازون، پرتوفراپنفش، تیتانیوم دی‌اکسید)، میزان حذف COD افزایش یافته و راندمان حذف افزایش پیدا کرد. همچنین با توجه به نتایج به‌دست آمده روش تلفیقی ازوناسیون / فوتوشیمیایی ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$)، به‌عنوان کارآمدترین روش جهت حذف COD انتخاب شد. در ادامه چهار فاکتور اصلی شامل مقدار COD اولیه، ازون ورودی، زمان واکنش و مقدار کاتالیست در نظر گرفته شد و تأثیر تغییرات این فاکتورها بر روی فرآیند حذف COD پساب، بررسی شد. طراحی آزمایش‌ها، تجزیه تحلیل نتایج، مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند، با استفاده از روش پاسخ سطح و به‌کمک نرم‌افزار Minitab انجام شد. با توجه به نتایج جدول آنالیز واریانس و مقادیر p فاکتورها، کلیه فاکتورهای اصلی انتخابی بر روی میزان حذف COD موثر بودند. همچنین از بین فاکتورهای دوتایی و برهمکنشی، مقدار ازون-ازون، غلظت COD اولیه-ازون،

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۰۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۳۱

مراجع

- [۱] قاسمی، زهرا؛ یونسی، حبیب‌الله؛ زینتی‌زاده، علی‌اکبر، کارایی فتوکاتالیست نانواکسید تیتانیوم تثبیت شده بر زئولیت Fe-ZSM-5 در حذف آلاینده‌های آلی پساب پالایشگاه نفت، *مجله آب و فاضلاب*، **۲۷(۲)**: ۲۳ تا ۳۳ (۱۳۹۵).
- [2] Galindo C., Jacques P., Kalt A., Photodegradation of the Aminoazobenzene Acid Orange 52 by Three Advanced Oxidation Processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: Comparative Mechanistic and Kinetic Investigations, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **130(1)**: 35-47 (2000).
- [3] Wu J., Wang T., Ozonation Of Aqueous Azo Dye In A Semi-Batch Reactor, *Water Res.*, **35(4)**: 1093-1099 (2001).
- [4] Alaton I.A., Balcioglu I.A., Bahnmann D.W., Advanced Oxidation of a Reactive Dye bath Effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A Processes, *Water Res.*, **36(5)**: 1143-1154 (2002).
- [5] Nogueira A.A., Bassin J.P., Cerqueira A.C., Dezotti M., Integration of Biofiltration and Advanced Oxidation Processes for Tertiary Treatment of an Oil Refinery Wastewater Aiming at Water Reuse, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **23(10)**: 9730-4971 (2016).
- [6] Adham, S., Hussain A., Minier Matar J., Janson A., Gharfeh S., Screening of Advanced Produced Water Treatment Technologies: Overview and Testing Results, *IDA J. Desalination Water Reuse.*, **5(2)**: 75-82 (2013).
- [7] Wu C.H., Comparison of Azo Dye Degradation Efficiency Using UV/Single Semiconductor and UV/Coupled Semiconductor Systems, *Chemosphere*, **57(7)**: 601-608 (2004).

- [8] Kim T.-H., Park C., Kim S., Water Recycling from Desalination and Purification Process of Reactive Dye Manufacturing Industry by Combined Membrane Filtration, *J. Clean. Prod.*, **13(8)**: 779-786 (2005).
- [9] Stylianou S.K., Sklari S.D., Zamboulis D., Vassilios T., Zaspalis V.T., Zouboulis A.I., Development of Bubble-Less Ozonation and Membrane Filtration Process for the Treatment of Contaminated Water, *J. Environ. Eng.*, **492**: 40-47 (2015).
- [10] Singh B., Kumar P., Pre-Treatment of Petroleum Refinery Wastewater by Coagulation and Flocculation Using Mixed Coagulant: Optimization of Process Parameters Using Response Surface Methodology (RSM), *J. Water Proc. Engineering*, **36**:101317 (2020).
- [11] Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Lekkas T.D., Speciation of Chromium in Wastewater and Sludge by Extraction with Liquid Anion Exchanger Amberlite LA-2 and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **478(1)**: 119-127 (2003).
- [12] Bisaria K., Sinha S., Singh R., Iqbal H.M.N., Recent Advances in Structural Modifications of Photo-Catalysts for Organic Pollutants Degradation – A Comprehensive Review. *Chemosphere*, **284**:131263 (2021).
- [13] Shokri A., Degradation of 2-Nitrophenol from Petrochemical Wastewater by Ozone. *Russ. J. Appl. Chem.*, **88**, 2038–2043 (2015).
- [14] Shokri A., Mahanpoor K., Soodbar D., Degradation of Ortho-Toluidine in Petrochemical Wastewater by Ozonation, UV/O₃, O₃/H₂O₂ and UV/O₃/H₂O₂ Processes, *Desalin. Water Treat.*, **57(35)**: 16473-16482 (2016).
- [15] Ge J., Qu J., Degradation of Azo dye Acid Red B on Manganese Dioxide in the Absence and Presence of Ultrasonic Irradiation, *J. Hazard. Mater.*, **100(1)**: 197-207 (2003).
- [16] Mohod A.V., Momotko M., Shah N.S., Marchel M., Imran M., Kong L., Boczkaj G., Degradation of Rhodamine dyes by Advanced Oxidation Processes (AOPs) – Focus on Cavitation and photocatalysis - A Critical Review, *Water Resour. Ind.*, **30**:100220 (2023).
- [17] Zhou, Z., Wang J., Zhou S. Liu X., Meng G., Processing TiO₂ in Gaseous Sulfur and Research on Its Photocatalysis Under Visible Light, *Catal. Commun.*, **9(5)**: 568-571 (2008).
- [18] Yang Y., Ok Y.S., Kim K-H., Kwon E.E., Tsang Y.F., Occurrences and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Drinking Water and Water/Sewage Treatment Plants: A Review, *Sci. Total Environ.*, **596-597**:303-320 (2017).
- [19] Aghaeinejad-Meybodi A., Ebadi A., Shafiei S., Khataee A., Kiadehi A.D., Degradation of Fluoxetine using Catalytic Ozonation in Aqueous Media in the Presence of Nano- γ -Alumina Catalyst: Experimental, Modeling and Optimization Study, *Sep. Purif. Technol.*, **211**: 551-563 (2019).
- [20] Soltani H., Karimi A., Falahatpisheh S., The Optimization of Biodiesel Production from Transesterification of Sesame Oil Via Applying Ultrasound-Assisted Techniques: Comparison of RSM and ANN–PSO Hybrid Model, *Chem. Prod. Process Model.*, **17(1)**: 55-67 (2022).

- [21] Montgomery D.C., "Introduction to Statistical Quality Control", 8 ed. Wiley, 768 (2020).
- [22] Baba Y., Yatagai T., Harada T., Kawase Y., Hydroxyl Radical Generation in the Photo-Fenton Process: Effects of Carboxylic Acids on Iron Redox Cycling. *Chem. Eng. J.*, **277**: 229-241 (2015).
- [23] Tong S.-p., Xie D., Wei H., Liu W., Degradation of Sulfosalicylic Acid by O₃/UV O₃/TiO₂/UV, and O₃/V-O/TiO₂: A Comparative Study, *Ozone: Sci. Eng.*, **27(3)**: 233-238 (2005).
- [24] Wang S., Shiraishi F., Nakano K., A Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Decomposition of Formic Acid in an Aqueous Solution, *Chem. Eng. J.*, **87(2)**: 261-271 (2002).
- [25] Rodríguez E.M., Fernández G., Álvarez P.M., Hernández R., Beltrán F.J., Photocatalytic Degradation Of Organics In Water In The Presence Of Iron Oxides: Effects Of Ph And Light Source, *Applied Appl. Catal. B: Environ.*, **102(3)**: 572-583 (2011).