

مدلسازی حذف COD پساب صنایع پتروشیمی توسط روشهای طراحی آزمایش و شبکه عصبی مصنوعی

علی حقیقی اصل^{۱*}، امین احمدپور^۲ و نرگس فلاح^۳

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۲/۳۱	در این مقاله، روش تخریب فتوکاتالیستی به عنوان روشی مناسب جهت تصفیه پساب و حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی یکی از واحدهای تولیدی صنایع پتروشیمی معرفی شده و پارامترهای مؤثر در عملکرد این فرآیند مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، با استفاده از فتوکاتالیست تجاری دی اکسید تیتانیم و اندازه گیری تجربی پارامتر اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، درصد کاهش این پارامتر در فرآیند فتوکاتالیستی در مدت زمان ۹۰ دقیقه، به کمک روشهای طراحی آزمایش و شبکه عصبی مصنوعی، مدلسازی و مورد ارزیابی قرار گرفت. برای انجام آزمایشات، از یک رآکتور دو جداره فتوکاتالیستی ناپیوسته مجهز به همزن و لامپهای UV، استفاده گردید. نتایج حاصل از انجام آزمایشات در شرایط بهینه نشان داد که مدل به دست آمده از هر دو روش، تطابق خوبی با نتایج تجربی دارد. این نتایج نشان داد که افزایش غلظت فتوکاتالیست در حالت pH خنثی، تا مقدار بهینه ۰/۸۴ گرم بر لیتر در شرایط بدون محدودیت و ۲ گرم بر لیتر در شرایط با محدودیت، موجب افزایش حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به ترتیب به میزان ۹۳ و ۷۷ درصد گردید. در واقع در شرایط بهینه ذکر شده فوق، مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی از ۱۲۸۰ به ترتیب به مقدار ۹۰ و ۲۹۴ کاهش یافته است.
پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۸/۲۴	
واژگان کلیدی: تصفیه پساب صنعتی، تخریب فتوکاتالیستی، دی اکسید تیتانیم، مدلسازی طراحی آزمایش، مدلسازی شبکه عصبی مصنوعی، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی.	

۱-مقدمه

از آنجا که به دلیل ماهیت برخی از پسابهای خاص صنعت پتروشیمی، تصفیه مستقیم بیولوژیکی مقدور نیست، لذا روشهای نوین مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه این آلاینده ها مطرح شده است. این روشها، مبتنی بر تولید گونههای بسیار فعال مانند رادیکالهای هیدروکسیل میباشند که قادر است گستره وسیعی از آلایندههای آلی را به سرعت اکسید کند. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیستهای ناهمگن، نتایج رضایت بخشی در تخریب مواد آلی مقاوم و

سمی و تولید مواد با سمیت کمتر و قابل تجزیه بیولوژیک ارائه داده است. با توجه به هزینههای نور فرابنفش و خطرات آن، دستیابی به کاتالیستی که توانایی فعالیت در نور مرئی و یا حتی نور خورشید را داشته باشد، برای استفاده از روش فتوکاتالیستی در مقیاس صنعتی و برای تصفیه پساب ضروری است. درک اثر عوامل مختلف روی بازده فرایند فتوکاتالیستی، بیشترین اهمیت را در طراحی این فرایند برای تصفیه در مقیاس صنعتی دارد [۱]. در واحدهای الفین صنعتی، به دنبال حذف هیدروژن سولفور، ترکیب سمی و مضر سولفید سدیم در پساب خروجی واحد مشاهده می

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: ahaghighi@semnan.ac.ir

۱. استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

۲. دانشجوی دوره دکترا، مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

۳. استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

شود [۲]. ما را در سال ۲۰۰۰ در مطالعه‌ای، تصفیه پساب کاستیک را با استفاده از روش اکسیداسیون با هوای مرطوب مورد بررسی قرار داد. وی با کاربرد ۰/۲ متر مکعب فاضلاب کاستیک و رقیق‌سازی آن با ۰/۴ متر مکعب آب در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۹۰ بار، میزان COD را از ۷۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۱۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش داد. ایشان به ضرورت خنک‌سازی فاضلاب خروجی، ضرورت رقیق‌سازی و همچنین عدم توانایی این فرایند در رسیدن به استانداردهای تخلیه زیست محیطی و هزینه‌های بالا اشاره نمود [۳]. از دیگر مطالعات می‌توان به مطالعه هوسنگشو در سال ۲۰۰۱ اشاره نمود که در این مطالعه وی با استفاده از فرایند تلفیقی خنثی‌سازی- فرار سازی- فنتون موفق به حذف بیش از ۹۴ درصد COD از فاضلاب گردید. مطالعه وی نشان داد که ترکیب خنثی‌سازی و فرار سازی، قابلیت کاهش COD از ۴۰۰۰۰ به ۷۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و کاهش سولفید از ۱۹۰۰۰ به ۱۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را دارد. همچنین اضافه نمودن فرایند فنتون به توالی فوق، باعث کاهش بیشتر COD و رساندن تا حدود ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر COD می‌شود [۴]. رودریگز در سال ۲۰۰۸ در مطالعه‌ای، تصفیه پساب کاستیک را با استفاده از فرایند الکتروفنتون گزارش نمود. وی حذف ۹۵ درصد COD را در pH برابر با ۴ و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و با کاربرد ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر آهن گزارش نمود [۵].

نویزا در سال ۲۰۰۹ در مطالعه‌ای، تصفیه پساب کاستیک را با استفاده از فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی گزارش نمود. وی حذف ۹۳ درصدی COD را گزارش نمود [۶].

یوز در سال ۲۰۰۴ در مطالعه‌ای، تصفیه پساب کاستیک را با استفاده از فرایند تلفیقی UV/H₂O₂ در کنار UV/H₂O₂/O₃ گزارش نمود. وی حذف ۶۸ درصدی COD را در فرایند UV/H₂O₂/O₃ گزارش نمود. همچنین فرایند UV/H₂O₂ راندمانی معادل ۴۴ درصد در حذف COD خواهد داشت [۷]. هواری در سال ۲۰۱۵، تصفیه پساب کاستیک را در فرایندهای مختلف بررسی نمود. ایشان ۹۹ درصد حذف سولفید را در pH معادل ۱/۵ گزارش نمود. در همین حال حذف ۹۸ درصدی COD مشاهده گردید. همچنین اکسیداسیون توسط H₂O₂ نیز قادر به حذف ۸۹ درصد COD در pH معادل ۲/۵ و مصرف ۱۹ میلی‌مولار بر لیتر آب اکسیژنه گزارش شد [۸]. عبدالله در سال ۲۰۱۱، تصفیه پساب سنتزی کاستیک دورریز را با

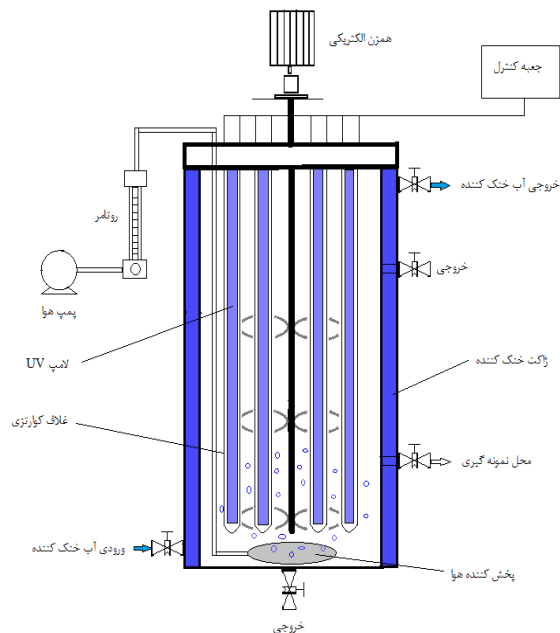
استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوفنتون بررسی نمود. وی از روش پاسخ سطح برای طراحی آزمایش این تحقیق استفاده کرد و در شرایط بهینه، درصد حذف COD را ۹۲ و درصد کاهش سولفید را ۹۸ درصد گزارش نمود [۹]. چن و همکار در سال ۲۰۱۲، تصفیه پساب واقعی کاستیک دورریز را با میزان COD معادل ۲۵۰۰۰ توسط روش‌های اکسیداسیون هوای مرطوب معمولی و کاتالیستی بررسی نمود و میزان کاهش ۷۵ درصدی در COD برای روش معمولی و ۹۵ درصدی برای روش کاتالیستی را گزارش نمود [۱۰]. اعلایی زاده در سال ۲۰۱۲ کاهش COD پساب کاستیک دورریز پالایشگاه گاز پارس جنوبی با استفاده از مکانیزم انعقاد الکتریکی را مورد بررسی قرار داد. بیشترین بازدهی این فرآیند (۹۱ درصد) در زمان مؤثر ۱۰۵ دقیقه، رقیق‌سازی با نسبت ۲ حجم پساب و ۱ حجم آب با TDS=40 gr/lit، اسیدیته برابر با ۹، چگالی جریان ۶۲/۸ میلی‌آمپر بر سانتیمترمربع و ۱/۳۲ گرم بر لیتر ماده FeSO₄ انجام گرفت [۱۱]. در سیستم‌های فتوکاتالیستی، پارامترهای متعددی همچون دما، pH، مقدار کاتالیست و بر راندمان فرآیند تخریب فتوکاتالیستی اثر می‌گذارند. در مدلسازی طراحی آزمایش از میان طرح‌های مرسوم به روش پاسخ سطحی، می‌توان به دو طرح مشهور طراحی ترکیبی مرکزی و باکس-بنکن اشاره کرد که در این مقاله، از روش اخیر جهت طراحی آزمایش استفاده شده است. این روش شاخه‌ای کلیدی در طراحی‌های تجربی و یک روش مهم در توسعه فرآیندهای جدید و بهینه‌سازی عملکرد آنها و بهبود طراحی و فرمولاسیون محصولات جدید می‌باشد. همچنین یکی از مهم‌ترین برنامه‌های کاربردی در مطالعات صنعتی، به خصوص در شرایطی که در آن تعداد زیادی از متغیرها، سیستم را تحت تأثیر قرار داده است، می‌باشد. این روش مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری و ریاضی سودمند برای مدلسازی و آنالیز مسائل است که اثر چندین متغیر بر روی یک یا چند پاسخ بررسی می‌کند و هدف نهایی رسیدن به نقطه بهینه پاسخ است. همچنین در مدلسازی شبکه عصبی مصنوعی در این مقاله، از روش پرسپترون تک لایه استفاده شده است [۱۲].

۲- روش انجام کار

۲-۱- تعیین مشخصات نمونه پساب اولیه

در این مطالعه، در یکی از روزها که واحد در شرایط نرمال

یکنواختی در کل راکتور به وجود آید (مقدار تابش نور با جعبه کنترل فتوراکتور تنظیم می‌شود). برای انسداد فضای اطراف شیشه‌های کوارتز پس از نصب در راکتور، از واشر وایتون استفاده شد. به جهت ایجاد اختلاط در محلول واکنش از یک همزن پره‌ای با سه پره پارویی (ارتفاع همزن از سطح فتوراکتور ۳۰ سانتیمتر است) که توسط یک الکتروموتور ۱۲ ولتی DC روی دور ۲۰۰ دور در دقیقه تنظیم شده بود، استفاده شده است که علاوه بر آن مانع از ته‌نشینی ذرات حین فرآیند می‌شود. اکسیژن محلول مورد نیاز به وسیله هوادهی به کمک یک کمپرسور شرکت هیلا تامین و پس از اندازه‌گیری توسط یک روتامتر (مقدار هوادهی توسط پیچ تنظیم روتامتر تعریف می‌شود)، توسط یک اسپارژر آکواریومی حلقوی به قطر ۵ سانتیمتر، به منظور ایجاد حباب‌های کوچکتر و توزیع مناسب هوا، در سیستم تزریق شد. فتوراکتور مجهز به ژاکت آب خنک کننده جهت کنترل دما می‌باشد. محدوده دمایی ثبت شده در تمامی مراحل آزمایشات مربوطه، بین ۲۶ تا ۲۷ درجه می‌باشد. شماتیک این فتوراکتور در شکل (۱) نمایش داده شده است.



شکل ۱- شماتیک فتوراکتور آزمایشگاهی

۳- شرح مقاله

۳-۱- آزمایشات تجربی

در این تحقیق به منظور تعیین فاکتورهای اصلی فرآیند

عملیاتی قرار داشت، خروجی بخش خنثی‌سازی پساب واقعی کاستیک دورریز واحد الفین، به عنوان نمونه پساب ورودی به داخل فتوراکتور این تحقیق انتخاب گردید که مشخصات عمده آن در جدول ۱ گردآوری شده است.

جدول ۱- مشخصات عمده پساب واقعی مورد استفاده به

عنوان خوراک راکتور فتوکاتالیستی

مقدار	واحد اندازه‌گیری	مشخصه
۱۲۸۰	ppm	COD
۶۱۵	ppm	BOD
۷/۳	-	pH
۴/۷	ppm	Phenol
۸۹۰۰۰	ppm	TDS
۷/۸	ppm	Sulphide

۲-۲- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی عمده مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: اکسند کمکی پراکسید هیدروژن تهیه شده از شرکت مرک با غلظت ۳۵ درصد حجمی، اسید سولفوریک ۹۸ درصد وزنی و سود سوزآور ۳۵ درصد وزنی تهیه شده از شرکت مرک برای تنظیم pH، مواد شیمیایی اندازه‌گیری پارامتر COD (دی کرومات پتاسیم، سولفات جیوه، سولفات نقره، پتاسیم هیدروژن فتالات)، فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم تهیه شده از شرکت آلدریج.

۲-۳- مشخصات فتوراکتور

در این تحقیق، کلیه واکنش‌های اکسیداسیونی در فتوراکتور دو جداره همزن‌دار و به صورت ناپیوسته در شرایط اتمسفریک انجام شد. قطر راکتور ۱۲/۵ و ارتفاع آن ۴۳ سانتیمتر بوده است. فتوکاتالیست مربوطه نیز به صورت پراکنده در محلول (فتوکاتالیست به صورت پودری شکل با اندازه دانه کروی ۲۱ نانومتر بوده و از نظر ساختاری دارای ۸۰ درصد فاز آناتاز و ۲۰ درصد فاز روتایل می‌باشد) استفاده شد. راکتور دوغایی، استوانه‌ای دوجداره از جنس استیل ضدزنگ ۳۰۴ می‌باشد. در این راکتور، تعداد هشت عدد لامپ ۱۶ واتی UV-C تهیه شده از شرکت فیلیپس هلند، به وسیله هشت عدد غلاف شیشه‌ای از جنس کوارتز، در درون آن قرار گرفت. برای جانمایی لامپ‌ها در درون فتوراکتور، لوله‌هایی با اندازه ۴۵×۲ سانتی متر از جنس کوارتز به صورت عمودی در محل‌های مورد نظر قرار گرفت. فاصله لامپ‌ها از یکدیگر بایستی یکسان بوده تا شدت نور

چند جمله ای β ، β_{ii} ، β_{ij} ضرایب رگرسیون اثرات متقابل x_i ، x_i متغیرهای مستقل و ε میزان خطای تصادفی می باشند.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

در این طراحی با توجه به شرایط عملیاتی انتخاب شده، تعداد ۳۰ آزمایش با شش نقطه تکراری پدیدار می گردد. جهت مدلسازی شبکه عصبی مصنوعی، از روابط ۳ تا ۶ جهت تعیین ضریب همبستگی تعدیل شده^۱، خطای متوسط مطلق^۲ (MAE)، انحراف متوسط مطلق^۳ یا (AAD) و خطای میانگین مجذور مربعات^۴ یا (RMSE) استفاده می شود. در این روابط K تعداد متغیرهای ورودی، n تعداد داده ها و X_{ip} و X_{im} به ترتیب مقادیر سی او دی پیش بینی شده حاصل از مدل و مقادیر سی او دی تجربی برای متغیر پاسخ می باشند. در این تحقیق از نرم افزار MATLAB جهت مدلسازی استفاده شده است [۱۶].

$$R_{adj}^2 = 1 - \left[(1 - R^2) \frac{n-1}{n-K-1} \right] \quad (3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{im} - X_{ip})^2}{n}} \quad (4)$$

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |X_{im} - X_{ip}|}{n} \quad (5)$$

$$AAD = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n (|X_{im} - X_{ip}| / X_{im})}{n} \right\} \times 100 \quad (6)$$

۳-۲-۱- سطح فاکتورها

در جدول ۲، دامنه و سطوح انتخابی فاکتورهای انتخابی، گردآوری شده است.

جدول ۲- دامنه و سطوح فاکتورهای انتخابی

فاکتور	نشان	کد سطوح هر متغیر	
		پایین	بالا
		-۱	+۱
غلظت فتوکاتالیست (gl ⁻¹)	A	۰/۵	۲
pH	B	۴	۱۰
غلظت اکسیدکننده کمکی (ppm)	C	.	۳۰۰
شدت هوادهی (lmin ⁻¹)	D	۰/۵	۴

فتوکاتالیستی، با استفاده از فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیم تجاری و نرم افزار طراحی آزمایش با نام Design Expert8، از روش غربالی فاکتوریل جزئی بهره گرفته شده و از بین تعداد شش فاکتور شامل غلظت فتوکاتالیست، دما، اسیدیته، میزان هوادهی، شدت نور معادل با تعداد لامپ-های روشن و غلظت اکسید کننده کمکی، تعداد چهار فاکتور به عنوان فاکتور اصلی تعیین گردید. همچنین جهت مدلسازی، از روش طراحی آزمایش پاسخ سطحی از نوع باکس- بنکن و مدل درجه دوم استفاده گردید. در این طراحی با توجه به شرایط عملیاتی انتخاب شده، تعداد ۳۰ آزمایش با شش نقطه تکراری پدیدار می گردد. اصولاً هدف از مدلسازی طراحی آزمایش و شبکه عصبی مصنوعی در مقاله حاضر، بهینه سازی فرآیند حذف COD پساب نمونه می باشد [۱۳]. روش انجام کار به این صورت است که با توجه به شرایط تعیین شده توسط طراحی آزمایش، در مدت زمان انجام آزمایش (۹۰ دقیقه)، در هر فاصله زمانی ۱۰ دقیقه، از محتویات داخل رآکتور آزمایش، به میزان ۲ میلی لیتر، اخذ شده و COD آن تعیین می گردد. پارامتر اصلی نشان دهنده غلظت مواد آلی پساب می باشد و مقدار آن نشان دهنده معادل اکسیژن مواد آلی اکسید شده توسط دی کرومات پتاسیم در شرایط اسیدی توسط کاتالیست سولفات نقره می باشد که می توان آن را بر اساس روش شماره ۵۲۲۰ استاندارد APHA، اندازه گرفت [۱۴]. در این مرحله، راندمان حذف فتوکاتالیستی COD در دقیقه ۹۰ به عنوان پاسخ (تابع هدف) انتخاب شده که با استفاده از رابطه (۱) قابل محاسبه است.

در این رابطه، C_0 و C به ترتیب پارامتر COD در شروع فرآیند فتوکاتالیستی (در لحظه ابتدایی روشن شدن لامپ-ها) و در زمان نمونه گیری از فتوراکتور می باشد.

$$Degradation\ efficiency\ (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

۳-۲-۲- مدلسازی

در این مقاله، جهت مدلسازی طراحی آزمایش از روش پاسخ سطحی از نوع باکس- بنکن استفاده گردید. در این روش از یک چند جمله ای مطابق رابطه ۲ جهت ارتباط بین پاسخ و متغیرهای مستقل استفاده می شود. در این رابطه، y متغیر پاسخ یا همان درصد حذف COD، β_0 مقدار ثابت

³ Absolute Average Deviation

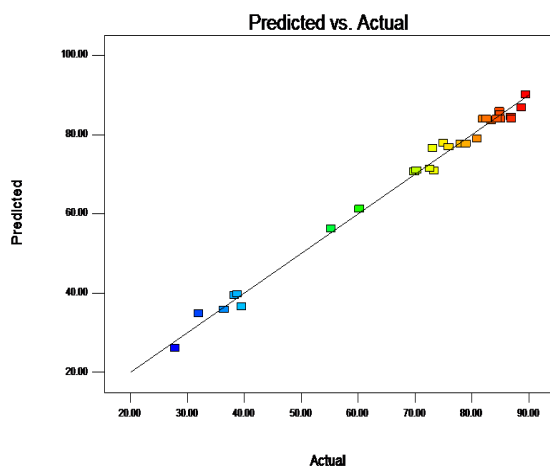
⁴ Root Mean Squared Error

¹ Adjusted R²

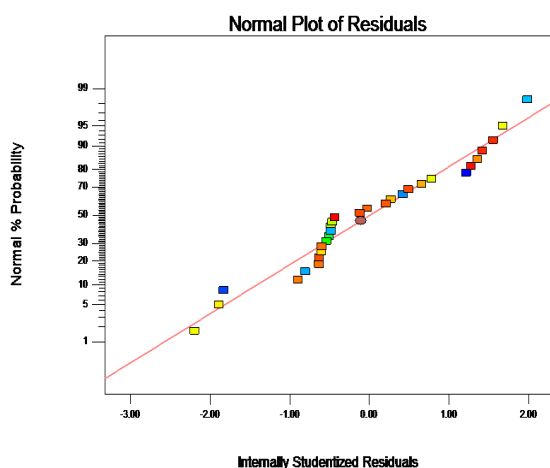
² Mean Absolute Error

داده‌های پاسخ می‌باشد که برای این منظور از پارامترلاندا (بهترین مقدار این پارامتر، عدد یک است) به عنوان معیار این تبدیل استفاده می‌شود. در واقع این نمودار که توسط دو دانشمند به نام‌های کاکس و باکس پیشنهاد گردید، قدرت تبدیل داده‌ها را نشان می‌دهد. برای تعیین توان مناسب جهت تبدیل مدل، از نمودار شکل (۴) استفاده می‌شود.

در اینجا، تبدیل پیشنهادی براساس بهترین ارزش لاندا که در نقطه مینیمم منحنی تولید شده توسط لگاریتم مجموع مربعات باقی مانده‌ها به دست می‌آید، توسط نرم‌افزار ارائه می‌گردد.



شکل ۲- نمودار داده‌های واقعی و پیش‌بینی شده



شکل ۳- نمودار احتمال نرمال

۳-۲-۳- تعیین COD

نتایج حاصل از انجام آزمایش در شرایط مختلف در حالت-های تجربی و هر دو مدل، در جدول ۳ جمع آوری شده است.

۳-۳- مدلسازی طراحی آزمایش

۳-۳-۱- آنالیز واریانس

جهت تفسیر مدل مربوطه، از آزمون‌های آماری نظیر آنالیز واریانس استفاده می‌گردد. مدل به دست آمده بر اساس یک چند جمله‌ای درجه دو می‌باشد که با روش حذف پیشرو^۱، جملات غیر مهم آن از لحاظ آماری حذف گردیده‌اند. معادله مدل چند جمله‌ای درجه دوم برای این طراحی، به شکل جدول ۴ می‌باشد.

همان‌طور که از جدول ۵ پیداست، مدل به دست آمده از لحاظ آماری معتبر بوده و قابل اعتماد است. این امر را می‌توان از میزان p-value هایی که کمتر از ۰,۰۵ مقدار دارند به خوبی استنباط نمود. از این جدول به خوبی پیداست که جمله BD (اثر متقابل هوادهی و pH) به دلیل معنادار نبودن از مدل حذف گردیده است.

۳-۳-۲- نمودارهای تشخیصی

بخش تشخیص^۲ در نرم‌افزار طراحی آزمایش، جهت اطمینان از صحت مدل و رفع ایرادهای آن بررسی می‌شود که توضیحات نمودارهای آن در ادامه بیان می‌گردد.

۳-۳-۳-۱- نمودار داده‌های واقعی^۳ و پیش‌بینی شده^۴

شکل (۲)، نمودار داده‌های واقعی (تجربی) در برابر داده‌های پیش‌بینی شده مدل را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود خطای داده‌های محاسبه شده از مدل و داده‌های تجربی با تقریب خوبی قابل قبول است.

۳-۳-۳-۲- نمودار احتمال نرمال^۵

در منحنی احتمال نرمال شکل (۳)، نزدیک بودن نقاط به خط مستقیم، بیانگر توزیع نرمال خطا با یک میانگین صفر و مقدار ثابت می‌باشد.

۳-۳-۳-۳- نمودار کاکس-باکس^۶

گاهی اوقات جهت منطبق نمودن داده‌های تجربی بر داده‌های مدل به دست آمده از طراحی آزمایش، نیاز به تبدیل

⁵ normal probability

⁶ cox-box

¹ Backward Elimination

² diagnostic

³ Actual

⁴ Predicted

جدول ۳- داده‌های طراحی آزمایش به همراه نمایش مقادیر حقیقی و پیش‌بینی شده پاسخ

Run	A: Catalyst Loading (gl ⁻¹)	B: pH	C: CH ₂ O ₂ (ppm)	D: Air (lmin ⁻¹)	Response COD Degradation % Exp	Response COD Degradation% DOE Model	Response COD Degradation% ANN Model
1	1.25	7.00	150.00	2.25	85	84	84
2	1.25	7.00	300.00	0.50	78	78	78
3	2.00	10.00	150.00	2.25	75	78	75
4	1.25	7.00	150.00	2.25	83	84	84
5	2.00	7.00	300.00	2.25	89	87	89
6	0.50	10.00	150.00	2.25	40	37	40
7	1.25	10.00	0.00	2.25	28	27	28
8	0.50	7.00	150.00	0.50	38	40	38
9	1.25	7.00	300.00	4.00	85	86	85
10	0.50	7.00	0.00	2.25	32	35	32
11	1.25	4.00	150.00	0.50	55	56	56
12	2.00	7.00	150.00	0.50	81	79	81
13	1.25	7.00	0.00	0.50	36	36	33
14	1.25	7.00	0.00	4.00	70	71	70
15	1.25	7.00	150.00	2.25	87	87	84
16	1.25	7.00	150.00	2.25	83	83	84
17	2.00	7.00	0.00	2.25	85	85	85
18	0.50	7.00	150.00	4.00	76	76	76
19	1.25	10.00	300.00	2.25	83	83	83
20	1.25	4.00	0.00	2.25	73	71	73
21	0.50	4.00	150.00	2.25	73	71	73
22	1.25	4.00	300.00	2.25	70	71	70
23	1.25	10.00	150.00	0.50	39	40	42
24	0.50	7.00	300.00	2.25	89	90	89
25	1.25	10.00	150.00	4.00	60	61	60
26	1.25	4.00	150.00	4.00	79	78	79
27	2.00	7.00	150.00	4.00	87	85	87
28	1.25	7.00	150.00	2.25	82	84	84
29	2.00	4.00	150.00	2.25	73	77	75
30	1.25	7.00	150.00	2.25	84	84	84

جدول ۴- معادله مدل طراحی آزمایش در دو شکل واقعی و کد شده

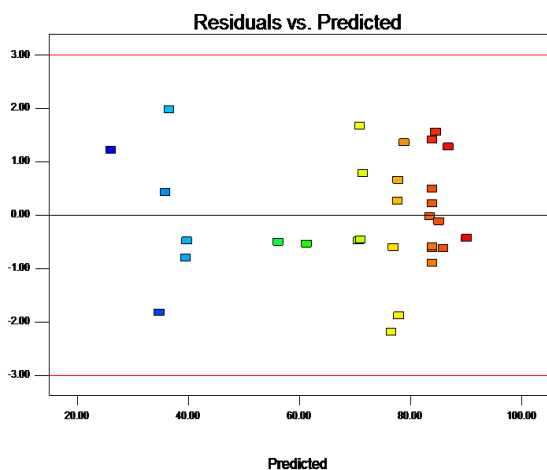
مدل در شکل پارامترهای کد شده	مدل در شکل پارامترهای واقعی
$R=+83.94$ $+11.75 *A$ $-8.23*B$ $+ 14.26*C$ $+10.76*D$ $+8.93*A*B$ $-13.41*A*C$ $-7.94*A*D$ $+14.48*B*C$ $-6.65*C*D$ $-3.64*A^2$ $-14.85*B^2$ $-6.09*C^2$ $-10.34* D^2$	$R=-38.09464$ $+35.54887* \text{Catalyst Loading}$ $+10.57254* \text{pH}$ $+0.15700* \text{CH}_2\text{O}_2$ $+32.70243* \text{Air}$ $+3.96768* \text{Catalyst Loading} * \text{pH}$ $-0.11916* \text{Catalyst Loading} * \text{CH}_2\text{O}_2$ $-6.04690* \text{Catalyst Loading} * \text{Air}$ $+0.032174* \text{pH} * \text{CH}_2\text{O}_2$ $-0.025337* \text{CH}_2\text{O}_2 * \text{Air}$ $-6.46834* \text{Catalyst Loading} ^2$ $-1.65007* \text{pH}^2$ $-2.70641\text{E}-004* \text{CH}_2\text{O}_2^2$ $-3.37627* \text{Air}^2$

جدول ۵- نتایج آنالیز واریانس روی پاسخ‌های جدول (۴)

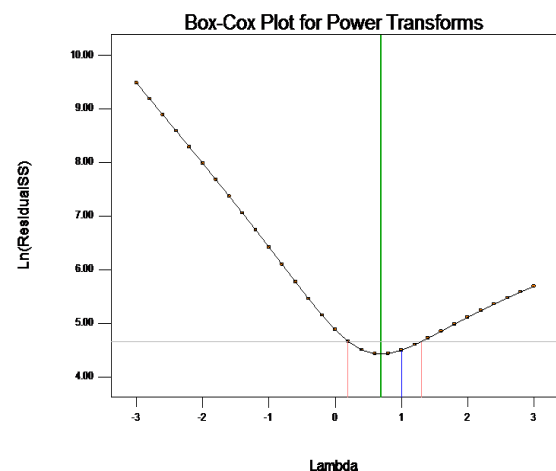
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value prob>F
Model	10651.75	13	819.37	146.28	<0.0001 significant
A- Catalyst Loading	1657.79	1	1657.79	295.96	<0.0001
B- pH	812.50	1	812.50	145.05	<0.0001
C- CH ₂ O ₂	2439.71	1	2439.71	435.55	<0.0001
D- Air	1389.97	1	1389.97	248.14	<0.0001
AB	318.79	1	318.79	56.91	<0.0001
AC	718.88	1	718.88	128.34	<0.0001
AD	251.96	1	251.96	44.98	<0.0001
BC	838.46	1	838.46	149.69	<0.0001
CD	176.95	1	176.95	31.59	<0.0001
A ²	90.78	1	90.78	16.21	0.0010
B ²	1512.29	1	1512.29	269.98	<0.0001
C ²	254.27	1	254.27	45.39	<0.0001
D ²	733.11	1	733.11	130.88	<0.0001
Residual	89.62	16	5.60	-	-
Lack of Fit	71.64	11	6.51	1.81	0.2659 not significant
Pure Error	17.99	5	3.60	-	-
Cor Total	1741.38	29	-	-	-

Adequate Precision=39.639, PRESS=422.68, R²= 0.9917, Adjusted R²= 0.9849, Pred R²= 0.9606

بودن واریانس را آزمایش می‌کند (شکل ۵).

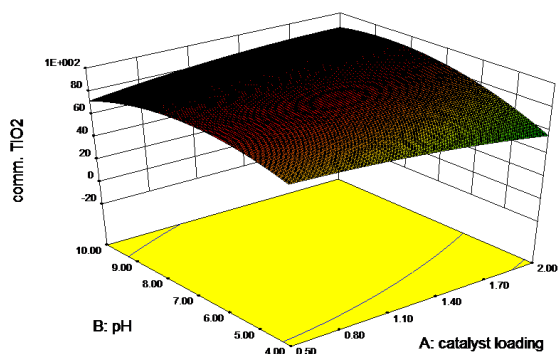


شکل ۵- نمودار باقی‌مانده‌ها بر حسب مقادیر پیش‌بینی شده
۳-۳-۳- بررسی اثر متقابل پارامترهای مقدار فتوکاتالیست و pH
اثر متقابل پارامترهای مورد مطالعه بر میزان حذف، با کمک

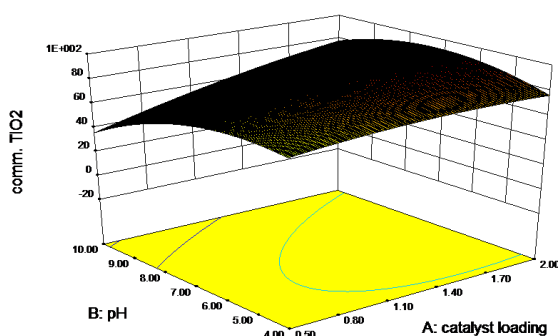


شکل ۴- نمودار کاکس-باکس

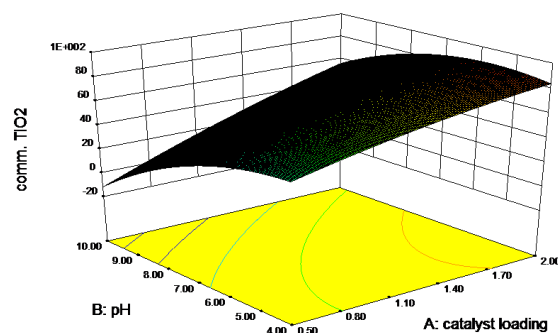
۳-۳-۲-۴- نمودار باقی‌مانده‌ها بر حسب مقادیر پیش-بینی شده
این نمودار، مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل را در برابر باقی‌مانده‌ها نشان می‌دهد. در واقع این نمودار، فرض ثابت



(الف)



(ب)



(ج)

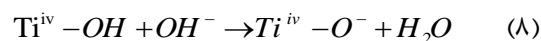
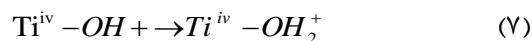
شکل ۶- نمودارهای سه بعدی تغییرات پارامترهای مقدار فتوکاتالیست، pH در سطوح مختلف اکسید کننده کمکی و در مقدار متوسط شدت هوادهی (محور عمودی بازدهی حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی است) (الف) بیشینه مقدار اکسید کننده کمکی (ب) متوسط مقدار اکسید کننده کمکی (ج) کمینه مقدار اکسید کننده کمکی

نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی و نمودارهای خطوط هم-تراز^۱ مربوطه بررسی می‌شود. در این تحقیق، اثر متقابل مقدار فتوکاتالیست و pH، در سطوح مختلف مقدار اکسید کننده کمکی، بررسی می‌شود.

شکل سه بعدی (۶) و شکل خطوط هم-تراز (۷)، برهمکنش مؤثر بین pH اولیه محلول و میزان کاتالیست بارگیری شده در فرآیند را در سه سطح متفاوت فاکتور میزان اکسید کننده کمکی و سطح میانی فاکتور شدت هوادهی نشان می‌دهد. در غلظت‌های بالاتر فتوکاتالیست، به pH های بالاتری برای جلوگیری از توده‌ای شدن نیاز است. در pH های قلیایی نیز به دلیل بار منفی ایجاد شده روی سطوح فتوکاتالیست، جذب آلاینده کمتر شده و لذا سرعت تخریب کاهش می‌یابد. در توضیح این مطلب باید گفت یکی از پارامترهایی که نقش اساسی در فرآیندهای فوتوکاتالیستی دارد، pH می‌باشد. علت این تأثیر، وجود فرم‌های مختلف بیان این اثر، دو مفهوم pH نقطه بار صفر یا ایزو الکتریک^۲ برای TiO_2 (pH_{zpc}) و کاتیونیک یا آنیونیک بودن ماده آلاینده را به طور مختصر توضیح خواهیم داد.

همان‌طور که از معنی پارامتر (pH_{zpc}) برمی‌آید، این نقطه مربوط به شرایطی است که دانسیته بار الکتریکی روی سطح یک مولکول صفر می‌باشد. معمولاً مقدار کمی PZC را به صورت pH مربوط به آن نقطه (که در آن دانسیته بار الکتریکی صفر می‌باشد) بیان می‌کنند. برای ماده TiO_2 ، این pH در محدوده ۵/۶ - ۶/۴ است.

در pH پایین‌تر از PZC، به دلیل وجود یون‌های H^+ ، سطح مولکول بار مثبت خواهد داشت که برای TiO_2 به صورت رابطه زیر می‌توان نشان داد.

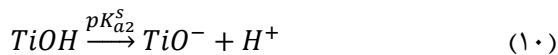
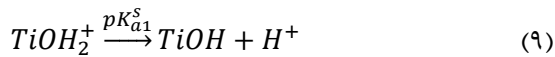


در $pH > pH_{zpc}$ ، ذرات کاتالیست که درون محلول آبی وجود دارند بیشتر بصورت TiO^- بوده و دارای بار منفی می‌باشند. در $pH < pH_{zpc}$ ، ذرات $TiOH_2^+$ با بار مثبت غالب می‌باشند.

² Point of Zero Charge

¹ Contour Plot

آلاینده می‌باشد. هر ماده‌ای با توجه به ساختار شیمیایی خود، می‌تواند اسید یا باز ضعیف باشد. مواد اسیدی بعد از حل شدن در آب تولید آنیون کرده و به مواد آنیونیک معروف هستند. مواد بازی نیز تولید کاتیون کرده و مواد کاتیونیک محسوب می‌شوند. گروه‌های هیدروکسیل در روی سطح فتوکاتالیست در شرایط اسید و باز از تعادل‌های زیر پیروی می‌کنند:



در معادلات فوق pK_a^S ثابت اسیدیته سطحی می‌باشد. در واقع داریم:

$$pH_{ZPC} = \frac{1}{2}[pK_{a1}^S + pK_{a2}^S] \quad (11)$$

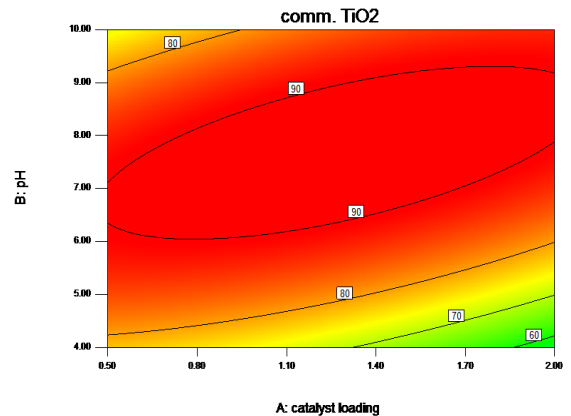
همان‌گونه که از نمودار مربوطه پیداست، وجود اکسنده به میزان بالا موجب شده است که میزان حذف، در مقدار بالایی حفظ گردد و برعکس. همان‌طور که می‌دانیم عموماً فرآیندهای فتوکاتالیستی در pH پایین بازده بالاتری دارند. لذا با توجه به نمودارهای مربوطه مشاهده می‌شود وجود اکسنده در سطح بالا، مانع از بروز تأثیر pH های بالا بر فرآیند گردیده است، یعنی pH و اکسنده دارای اثر تقابل مثبت بر فرآیند هستند. همچنین وقتی اکسنده در سطح پایین خود قرار دارد، با افزایش pH، شاهد کاهش راندمان حذف هستیم.

۳-۳-۴- بهینه‌سازی

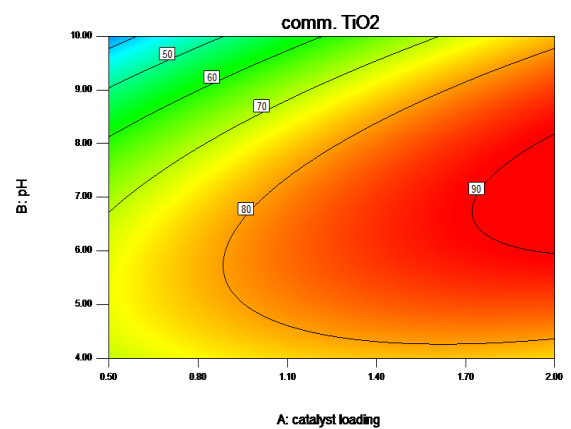
هدف از بهینه‌سازی در مبحث طراحی آزمایش، کشف نقطه ای از طراحی است که بیشترین بازدهی را با توجه به شرایط عملیاتی مطلوب دارد. در این تحقیق، بهینه‌سازی، در دو حالت مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد: یکی بدون تنظیم مقدار فاکتورها که به آن بهینه‌سازی بدون محدودیت گفته می‌شود و دیگری با تنظیم مقدار فاکتورهای انتخابی که به آن بهینه‌سازی با محدودیت گویند.

۳-۳-۴-۱- بهینه‌سازی بدون تنظیم فاکتورها (بدون محدودیت)

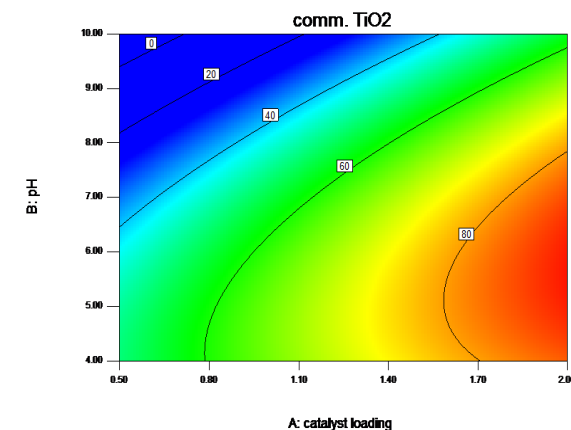
در این بهینه‌سازی، تمام فاکتورها در محدوده خود قرار گرفته و میزان حذف COD که تابع هدف می‌باشد، در حالت بیشینه قرار می‌گیرد که در جدول ۶ نشان داده شده است. در جدول ۷، نتیجه حاصل از این بهینه‌سازی، برای داده های مدل ۹۳ درصد به دست آمده است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۷- نمودارهای خطوط هم‌تراز تغییرات پارامترهای مقدار فتوکاتالیست و pH در سطوح مختلف اکسید کننده کمکی و در مقدار متوسط شدت هوادهی

(الف) بیشینه مقدار اکسید کننده کمکی (ب) متوسط مقدار اکسید کننده کمکی (ج) کمینه مقدار اکسید کننده کمکی

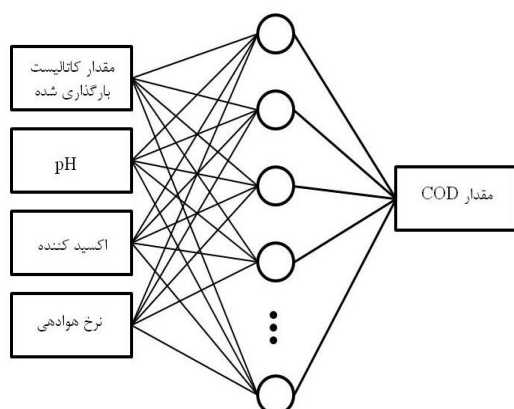
یکی دیگر از دلایلی که نشان دهنده اهمیت مقدار pH در طی فرآیند فتوکاتالیستی می‌باشد، ضریب اسیدیته ماده

۳-۴- مدل سازی شبکه عصبی مصنوعی

شبکه عصبی استفاده شده در این مقاله، دارای ساختار پرسپترون تک لایه بوده که به صورت پس خور آموزش داده شده است، به گونه ای که لایه ورودی تنها به لایه پنهان و لایه پنهان تنها به لایه خروجی مرتبط می باشد. ساختار این شبکه در شکل (۸) نشان داده شده است. این مدل، دارای یک لایه ورودی با چهار ورودی، یک لایه پنهان و یک لایه خروجی با یک خروجی می باشد. هر کدام از این لایه ها با ضرایب وزنی متفاوتی به یکدیگر مرتبط شده اند. وظیفه لایه پنهان، ایجاد ارتباط بین ورودی و خروجی می باشد و یک یا چند نورون درون هر لایه پنهان می تواند وجود داشته باشد. یک شبکه عصبی با یک لایه پنهان این قابلیت را دارد که بتواند رفتار یک معادله غیرخطی را الگو برداری کند [۱۷].

در مدل حاضر، پارامترهای آموزش و بازه داده های متغیرهای ورودی و خروجی، در جدول ۱۰ نشان داده شده است.

لایه خروجی لایه پنهان لایه ورودی



شکل ۸- ساختار شبکه عصبی طراحی شده

جدول ۱۰- پارامترهای آموزش شبکه عصبی

پارامتر	مقدار
تعداد ورودی	۴
تعداد نورون لایه پنهان	۸
تعداد خروجی	۱
روش آموزش	Bayesian Regularization
تعداد ایپوک (حداکثر iteration)	۱۰۰۰
تابع انتقال لایه پنهان	tansig
تابع انتقال لایه خروجی	purelin
μ (سرعت آموزش)	۰/۰۰۵

جدول ۶- بهینه سازی حذف COD توسط نرم افزار در حالت

بدون محدودیت

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit
A: Catalyst Loading	is in range	0.5	2
B: pH	is in range	4	10
C: CH ₂ O ₂	is in range	0	300
D: Air	is in range	0.5	4
%COD	maximize	28	89

جدول ۷- درصد حذف COD در نقطه انتخابی بهینه توسط

داده های مدل در حالت بدون محدودیت

Catalyst Loading	pH	CH ₂ O ₂	Air	%COD Model
0.84	7.01	283.04	2.74	93

۳-۴-۳- بهینه سازی با تنظیم فاکتورها (با محدودیت)

در این بهینه سازی، فاکتور pH بر روی عدد ۷ تنظیم شده و میزان اکسید کننده کمکی کمینه می شود. همچنین همانند حالت قبل، میزان حذف COD در حالت بیشینه قرار می گیرد که در جدول ۸ نشان داده شده است. در جدول ۹، نتیجه حاصل از این بهینه سازی، برای داده های مدل مقدار ۸۷ درصد را نشان می دهد.

جدول ۸- بهینه سازی حذف COD توسط نرم افزار در حالت با

محدودیت

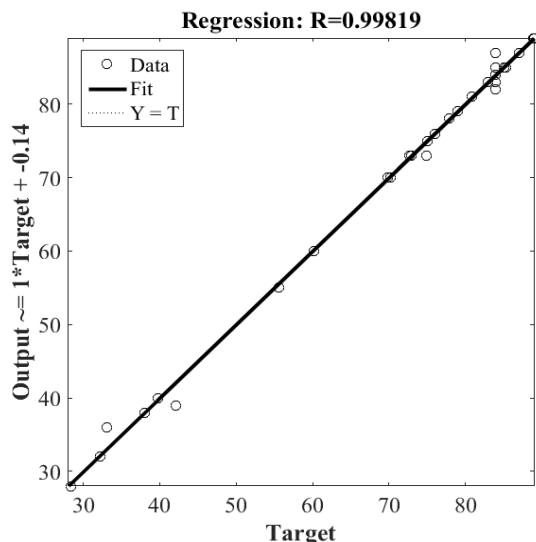
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit
A: Catalyst Loading	is in range	0.5	2
B: pH	Is target=7	4	10
C: CH ₂ O ₂	minimize	0	300
D: Air	is in range	0.5	4
%COD	maximize	28	89

جدول ۹- درصد حذف COD در نقطه انتخابی بهینه توسط

داده های مدل در حالت با محدودیت

Catalyst Loading	pH	CH ₂ O ₂	Air	%COD Model
2	7	0	3.06	87

گفت pH اثر متناوبی بر روی مقدار حذف COD دارد. به ازای مقادیر pH کمتر از ۴/۵، با افزایش pH، مقدار حذف COD افزایش و به ازای مقادیر بیشتر از ۴/۵، مقدار حذف COD کاهش می‌یابد. با توجه به شکل (۱۱-ج) نیز می‌توان گفت با افزایش کاتالیست بارگذاری شده، مقدار حذف COD افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰- نمودار داده‌های خروجی آزمایشگاهی بر حسب نتایج حاصل شده از شبکه عصبی

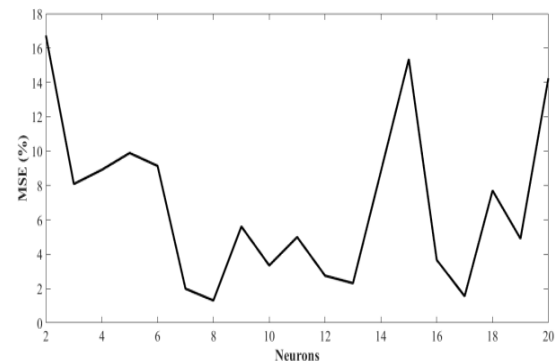
۳-۵- مقایسه پارامترهای کیفی هردو مدل‌سازی

در جدول ۹، مقایسه‌ای بین پارامترهای کیفی دو روش مدل‌سازی طراحی آزمایش و شبکه عصبی صورت گرفته است. با این مقایسه می‌توان نتیجه گرفت که مدل‌سازی شبکه عصبی، روش مناسب‌تری نسبت به مدل‌سازی طراحی آزمایش جهت پیش‌بینی مقدار حذف COD بوده است.

جدول ۹- مقایسه پارامترهای کیفی روش‌های مدل‌سازی طراحی آزمایش و شبکه عصبی مصنوعی

پارامتر	RSM	ANN
R^2	0.9917	0.9981
R^2_{adj}	0.9949	0.9973
RMS	0.5503	0.2081
MAE	0.413	0.1584
AAD	0.7092	0.2821

برای انتخاب تعداد نورون‌ها، مقدار ۲ تا ۲۰ نورون هر بار در لایه پنهان در نظر گرفته و شبکه آموزش داده شد. سپس مقدار MSE برای آن محاسبه گردید. در شکل (۹)، مقدار MSE محاسبه شده برای هر تعداد نورون نشان داده شده است.



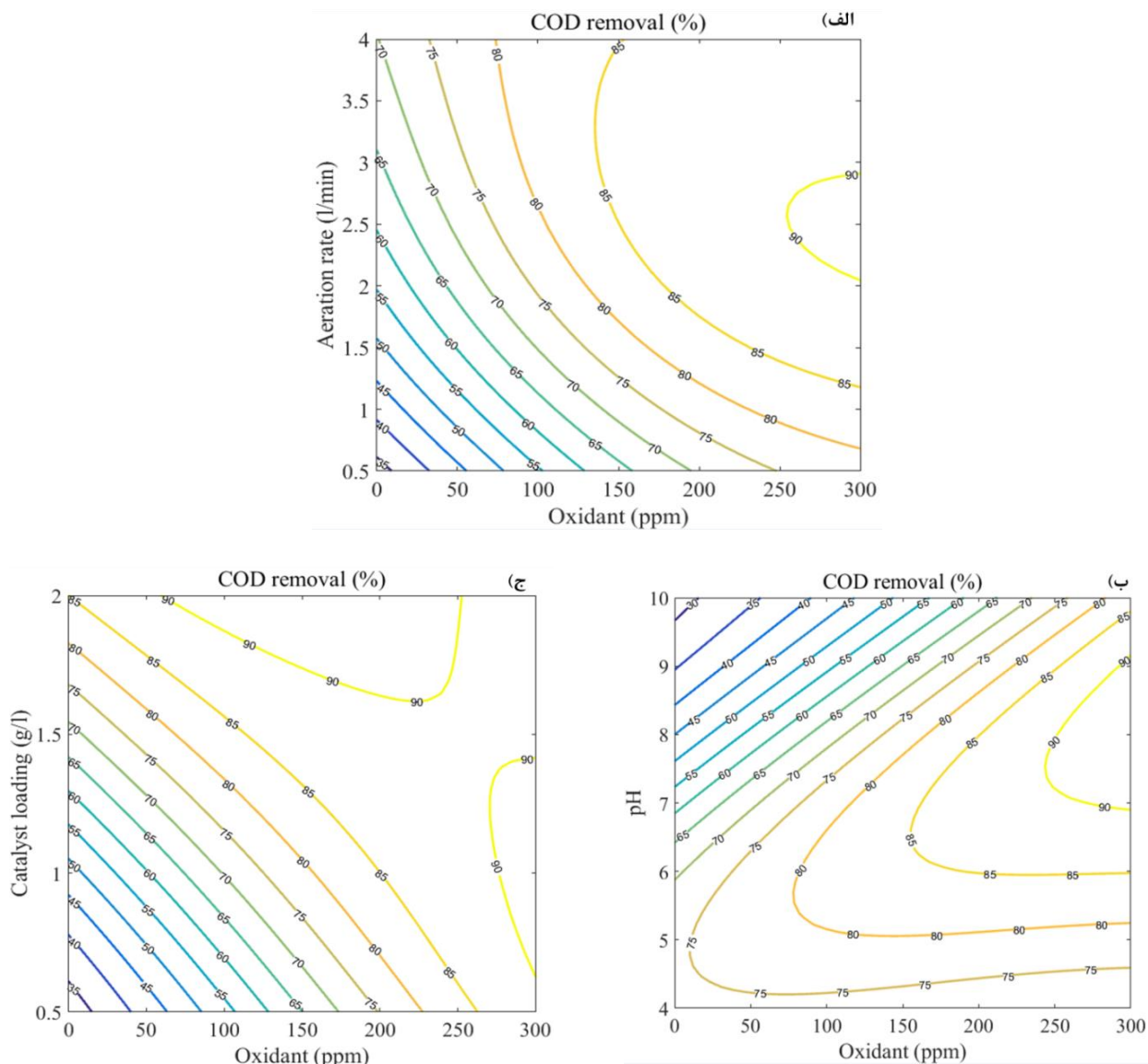
شکل ۹- مقدار MSE بر حسب تعداد نورون در لایه پنهانی

تعداد نورونی که کمترین مقدار MSE را حاصل نماید، به عنوان بهترین ساختار در نظر گرفته می‌شود، بنابراین برای آموزش شبکه از ۸ نورون در لایه پنهان استفاده شد. ذکر است که آموزش شبکه برای هر ساختار ۳ مرتبه تکرار شد تا نتایج تصادفی از بین روند.

در شکل (۱۰)، نمودار داده‌های خروجی آزمایشگاهی بر حسب نتایج حاصل شده از شبکه عصبی نشان داده شده است. هر چه شیب این نمودار به عدد یک نزدیکتر باشد، دقت مدل ارائه شده بیشتر خواهد بود که این مهم برای شبکه عصبی طراحی شده، حاصل شده است. همچنین با توجه به اینکه مقدار $R^2 = 0.9964$ است، خود نشانه بالا بودن دقت شبکه عصبی طراحی شده است.

برای بررسی تأثیر پارامترهای در نظر گرفته شده بر مقدار حذف COD، از نمودارهای کانتور دو بُعدی استفاده شده است.

به طور کلی از شکل (۱۱) می‌توان نتیجه گرفت با افزایش مقدار اکسید کننده، مقدار حذف COD افزایش می‌یابد. با توجه به شکل (۱۱-الف)، به ازای مقدار اکسید کننده کمتر از ۱۵۰ پی پی ام، با افزایش نرخ هوادهی، مقدار حذف COD افزایش می‌یابد و به ازای مقادیر اکسید کننده بیشتر از ۱۵۰ پی پی ام، با افزایش نرخ هوادهی، مقدار حذف COD کاهش می‌یابد. با توجه به شکل (۱۱-ب) می‌توان



شکل ۱۱- نمودار کانتور دو بُعدی مقدار حذف COD به عنوان تابعی از اکسید کننده، نرخ هوادهی، pH و کاتالیست بارگذاری شده (الف - نمودار مقدار حذف COD بر حسب اکسید کننده و نرخ هوادهی به ازای مقدار ثابت ۷ و ۱/۲۵ برای pH و کاتالیست. ب- مقدار COD بر حسب اکسید کننده و pH به ازای مقدار ثابت ۲/۲۵ و ۱/۲۵ برای نرخ هوادهی و کاتالیست بارگذاری شده. ج- مقدار حذف COD بر حسب اکسید کننده و کاتالیست بارگذاری شده به ازای مقدار ثابت ۲/۲۵ و ۷ برای نرخ هوادهی و pH)

آزمایشگاهی، با مدل‌های طراحی آزمایش باکس- بنکن و شبکه عصبی مصنوعی مقایسه گردید. نتایج حاصل از هر دو مدل تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی نشان داده است. با مقایسه پارامترهای کیفی هر دو مدل می‌توان نتیجه گرفت که مدلسازی شبکه عصبی، روش مناسب‌تری بوده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از روش فتوکاتالیستی، پساب کاستیک دورریز واحدهای الفین صنایع پتروشیمی تصفیه گردید. برای این منظور از فتوکاتالیست تجاری دی اکسید تیتانیم در یک فتوراکتور دو جداره استفاده شده و درصد کاهش COD پساب نمونه اندازه‌گیری گردید. آنگاه نتایج

مراجع

[1] G.S. Wang, H. Liao, H.W. Chen, H.C. Yang, "Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/ H₂O₂ treatment", Environmental Technology, Vol. 27, No. 3, 2006, pp. 277-287.

- [2] C.E. Ellis, "Wet Air Oxidation of refinery spent caustic", Environmental Progress banner, Vol. 17, Issue 1, 2008, pp. 28–30.
- [3] S. Mara, M. Carlos, "Wet Air Oxidation of Refinery Spent Caustic: A Refinery Case Study", NPRA Conference, San Antonio Texas, 2000.
- [4] H. Shin, S.W. Hung, "Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and fenton reaction", Water Research, Vol.35, No. 8, 2001, pp. 2017–2021.
- [5] N. Rodriguez, K. Henrik, N. Patricio, "Spent caustic oxidation using electro-generated Fenton's reagent in a batch reactor", Journal of Environmental Science and Health, Part. A, Vol. 43, Issue 8, 2008, pp. 952–960.
- [6] P. Nu ez, K. Henrik, N. Rodriguez, G. Claudia, "Electrochemical Generation of Fenton's Reagent to Treat Spent Caustic Wastewater", Separation Science and Technology, Vol. 44, Issue 10, 2008, pp. 2223–2233.
- [7] Z.Z. Yu, D.Z. Sun, CH. Li, P.F. Shi, X.D. Duan, G.R. Sun, J.X. Liu, "UV-catalytic treatment of spent caustic from ethane plant with hydrogen peroxide and ozone oxidation", Journal of Environmental Science, Vol. 16, No. 2, 2004, pp. 272–275.
- [8] A. Hawari, R. Hasanat, Abu-R. Ibrahim, O. Mabrouk, "A comparative study of the treatment of ethylene plant spent caustic by neutralization and classical and advanced oxidation", Journal of Environmental Management, Vol. 15, 2015, pp.105–112.
- [9] S.H.Y. Abdulah, M.A. Abu-Hassan, Z. Zainon-Noor, A. Aris, "Optimization of photo-Fenton oxidation of sulfidic spent caustic by using response surface methodology", Journal of Environmental Science, Vol. 25, 2011, pp. 231–239.
- [10] C. Chen. C. Ting, "Wet Air Oxidation and Catalytic Wet Air Oxidation for refinerey spent caustic degradation", Journal of Chemical Society of Pakistan, Vol.35, No. 2, 2013, pp. 74–81.
- [11] M. Alaiezadeh, "Spent caustic wastewater treatment with electrical coagulation method", the first international conference oil, gas, petrochemical and power plant, Iran, June 2015.
- [12] D.C. Montgomery, Design and analysis of experiments, 6th Edition, John Wiley & Sons, 2012, pp. 1–638.
- [13] S. Haykin, Neural Networks: A Comprehensive Foundation. 4th ed., Prentice Hall PTR, 2008.
- [14] Standard methods for the examination of water and wastewater, in American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, W.E. Federation and A.P.H. Association, Editors, 2015.
- [15] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol.9, Issue 1, 2008, pp.1–12.

[۱۶] ح. باقرپور، "شبیه سازی فرآیند سوخت بیودیزل حاصل از روغنهای پسماند با استفاده از شبکه عصبی"، مجله مدل سازی در مهندسی، دانشگاه سمنان، دوره ۱۲، شماره ۳۹، ۱۳۹۳، صفحه ۱۴۳-۱۴۹.

[۱۷] م. مهدی پور قاضی، "مدلسازی ریاضی و شبکه عصبی انتقال جرم در غشاهای مایع آمین گلابیکول برای جداسازی دی اکسید کربن از هوا"، مجله مدل سازی در مهندسی، دانشگاه سمنان، دوره ۱۴، شماره ۴۷، ۱۳۹۵، صفحه ۵۱-۶۰.