

سنتز نانو دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیتروژن به منظور مدلسازی تصفیه فتوکاتالیستی پساب اسپنت کاستیک صنایع پتروشیمی در نور مرئی با استفاده از روش طراحی آزمایش

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

^۱دانشگاه سمنان - دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - گروه مهندسی شیمی
تهران - دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک) - دانشکده مهندسی شیمی - گروه مهندسی شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۲۵

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۰/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۷/۱۰

چکیده

تصفیه پساب اسپنت کاستیک^۱ واحدهای الفین صنایع پتروشیمی که یکی از پساب‌های صنعتی با نمک بالا است، با روش‌های معمول و سنتی امکان پذیر نمی باشد که این خود سبب بروز مشکلات زیست محیطی می گردد. از طرفی هزینه بالای استفاده از انرژی لامپهای فرابنفش در استفاده از روش فتوکاتالیستی که یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه پساب است نیز امکان استفاده بهینه از این قبیل روشها را محدود می سازد. در این تحقیق جهت بهره گیری از نور مرئی که دارای هزینه انرژی پایین تری نسبت به نور فرابنفش است، از فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیتروژن استفاده شده است. برای این منظور با استفاده از یک فتوراکتور دوجداره و اندازه گیری پارامتر اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، درصد کاهش این پارامتر در فرایند فتوکاتالیستی به کمک روش طراحی آزمایش باکس- بنکن، مدلسازی شده و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش غلظت فتوکاتالیست در حالت pH خنثی، تا مقدار بهینه ۰/۶۴ گرم بر لیتر در شرایط بدون محدودیت و ۲ گرم بر لیتر در شرایط با محدودیت، موجب افزایش حذف COD به ترتیب به میزان ۹۶ و ۹۰ درصد گردید. همچنین بررسی تأثیر پارامترهای مقدار اکسیدکننده، نرخ هوادهی، pH و مقدار کاتالیست بارگذاری شده به تنهایی، نشان می دهد همه عوامل به غیر از pH دارای اثر مثبت در مدل بوده و اگر اثرات متقابل صرف نظر شود، با افزایش هر کدام از عوامل (به جز pH)، راندمان حذف COD، افزایش خواهد یافت. ضمناً اثر متقابل بین میزان هوادهی و pH وجود نداشته و در غلظت‌های پایین فتوکاتالیست، pH اسیدی مناسب تر است. علاوه بر آن، وقتی اکسنده در سطح پایین خود قرار دارد، با افزایش pH، راندمان حذف کاهش می یابد. نتایج نشان داد سازگارهای جذب و فتولیز در مقایسه با سازگار فتوکاتالیست، تأثیر بسیار ناچیزی در بازدهی حذف COD داشته و قابل صرف نظر کردن است. همچنین روش فتوکاتالیستی توانایی قابل قبولی در حذف فتل موجود در پساب نمونه دارد، در صورتیکه در کاهش سولفید محلول پساب، ناکارآمد است.

واژگان کلیدی: تصفیه پساب فتوکاتالیستی، اسپنت کاستیک (کاستیک دورریز)، دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیتروژن، طراحی آزمایش، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی

۱- مقدمه

آلاینده‌های موجود در پساب پتروشیمی از مهمترین عوامل آلوده‌کننده محیط زیست هستند که حذف آنها همواره از لحاظ کنترل پساب و دستیابی به استانداردهای زیست محیطی، حائز اهمیت می‌باشد. از آنجا که به دلیل ماهیت برخی از پسابهای خاص این صنعت، تصفیه مستقیم بیولوژیکی مقدور نیست، لذا روش‌های نوین مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه این آلاینده‌ها مطرح می‌شود. این روش‌ها، مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد 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 دادند. فتوکاتالیست‌هایی که تاکنون بررسی شدند شامل TiO_2 ، ZnO ، WO_3 ، و... می‌باشند که در میان نانوکاتالیست‌های مختلف، تیتانیوم دی‌اکسید به دلیل فعالیت فتوکاتالیستی بالا، غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی و مقرون به صرفه بودن، به طور گسترده برای حذف تعداد زیادی از ترکیبات آلی به کار می‌رود. در حالی که فتوکاتالیست‌های ناهمگن در فرم‌های بیشماری استفاده می‌شوند، بازده کوانتوم پایین نسبت به نور مرئی، طراحی فتوراکتور، بازیابی و استفاده مجدد کاتالیست، تولید حد واسطه‌های سمی و مشکلات غیر فعال شدن کاتالیست، از کاستی‌های این روش بوده و زمانی استفاده از این روش توجیه پذیر است که به دنبال رفع معایب آن باشیم. 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.

در واحدهای الفین صنایع پتروشیمی، گازهای خروجی از کوره‌ها حاوی ترکیبات گوگردی هستند که در برج‌های جداسازی، با استفاده از محلول کاستیک از مواد الفینی و هیدروژن و متان جدا می‌شوند. محلول کاستیک خروجی حاوی مواد گوگردی، در واقع پساب اسپنت کاستیک واحد محسوب شده که باید با تصفیه مناسب از واحد دفع گردد. در این فرایند به دنبال حذف هیدروژن سولفور، ترکیب سمی و مضر سولفید سدیم در پساب خروجی واحد مشاهده می‌شود. کاستیک دورریز به عنوان پساب مضر شناخته شده است، زیرا دارای اسیدیته بالا و ترکیبات سولفیدی، هیدروکربنی، سود آزاد باقیمانده و نمک‌های معدنی است. جریان سود کاستیک باید مورد تصفیه قرار گیرد، زیرا غلظت بالای سولفید آن موجب مسمومیت میکروارگانیسم‌ها در تصفیه پساب زیستی می‌شود [۱]. با توجه به اینکه پساب اسپنت کاستیک حاوی طیف وسیعی از هیدروکربن‌ها می‌باشد، انتخاب روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی برای تخریب اولیه آلاینده‌ها قبل از تصفیه بیولوژیک و بعد از پیش تصفیه فیزیکی می‌تواند منطقی و مؤثر باشد. آلودگی سولفید، هم سمی است و هم بسیار خورنده و به تجهیزات آسیب می‌رساند و اگر در پساب تولیدی

باشد، یکی از مشکلاتی که به وجود می‌آورد تولید رسوبات فلزی نامحلول است. با استفاده از روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی به همراه مواد اکسیدکننده از جمله اکسیژن و یا پراکسید هیدروژن، می‌توان سولفید و ترکیبات سولفیدی و ترکیبات هیدروکربنی را اکسید کرده و تا حد استانداردهای مشخص پایین آورد.

تخریب فتوکاتالیستی این ترکیبات، به نوع و ترکیب کاتالیست، شدت نور، غلظت ماده اولیه، مقدار کاتالیست، pH محلول واکنش، روش بکارگیری کاتالیست و دمای کلسینه شدن بستگی دارد. درک اثر عوامل مختلف روی بازده فتوکاتالیستی، بیشترین اهمیت را در طراحی این فرایند برای تصفیه در مقیاس صنعتی دارد [۲]. تا کنون تحقیقات متعددی روی تصفیه پساب اسپنت کاستیک انجام شده است.

مارا^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۰، تصفیه پساب کاستیک را با استفاده از روش اکسیداسیون با هوای مرطوب مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها با کاربرد ۰/۲ مترمکعب فاضلاب کاستیک و رقیق‌سازی آن با ۰/۴ مترمکعب آب در دمای ۲۶۰°C و فشار ۹۰ بار، میزان COD را از ۷۲۰۰۰ به ۱۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش دادند [۳]. هوسنگشو^۲ و همکاران در سال ۲۰۰۱ با استفاده از فرایند تلفیقی خنثی‌سازی- فرارسازی- فنتون، موفق به حذف بیش از ۹۴٪ COD از فاضلاب گردیدند. این مطالعه نشان داد که ترکیب خنثی‌سازی - فرارسازی، قابلیت کاهش COD از ۴۰۰۰۰ 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^۳ و همکاران در سال ۲۰۰۸، تصفیه پساب کاستیک را با استفاده از فرایند الکتروفنتون گزارش نمودند. حذف ۹۵ درصد COD در pH برابر با ۴ و دمای ۴۰°C با کاربرد ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر آهن در این تحقیق گزارش شد [۵]. نونز^۴ و همکاران در سال ۲۰۰۹، جهت تصفیه پساب کاستیک با استفاده از فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی، حذف ۹۳ درصدی COD را موفق شدند [۶]. یوز^۵ و همکاران در سال ۲۰۰۴، جهت تصفیه پساب کاستیک با استفاده از فرایند تلفیقی UV/H₂O₂ در کنار UV/H₂O₂/O₃، حذف ۶۸ درصدی COD را در فرایند UV/H₂O₂/O₃ گزارش نمودند. همچنین در این تحقیق، فرایند UV/H₂O₂ راندمانی معادل ۴۴ درصد در حذف COD را به همراه داشت [۷]. هواری^۶ و همکاران در سال ۲۰۱۵، تصفیه پساب کاستیک را در فرایندهای مختلف بررسی نمودند. آنان ۹۹ درصد حذف سولفید را در pH معادل ۱/۵ گزارش نمودند. همچنین در این تحقیق، حذف ۹۸ درصدی COD مشاهده گردید. ضمناً اکسیداسیون توسط H₂O₂ نیز قادر به حذف ۸۹ درصد COD در pH معادل ۲/۵ با مصرف ۱۹ میلی‌مولار بر لیتر آب اکسیژنه می‌باشد [۸]. عبدالله^۷

¹Mara²S.-H. Sheu³Rodriguez⁴Nunez⁵Z. Yu⁶Hawari⁷Abdulah

همکاران در سال ۲۰۱۱ تصفیه پساب سنتزی اسپنت کاستیک را با استفاده از فرایند اکسیداسیون فتوفنتون بررسی نمودند. آنان در شرایط بهینه، درصد حذف COD را ۹۲ و درصد کاهش سولفید را ۹۸ درصد گزارش نمودند [۹]. چن چن^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲، تصفیه پساب واقعی اسپنت کاستیک را با میزان COD معادل ۲۵۰۰۰ توسط روش‌های اکسیداسیون هوای مرطوب معمولی و کاتالیستی بررسی نمودند و میزان کاهش ۷۵ درصدی در COD را برای روش معمولی و ۹۵ درصدی آن را برای روش کاتالیستی گزارش نمودند [۱۰]. اعلائی زاده^۲ در سال ۲۰۱۲، کاهش COD پساب اسپنت کاستیک پالایشگاه گاز پارس جنوبی با استفاده از مکانیزم انعقاد الکتریکی را مورد بررسی قرار داد. بیشترین بازدهی این فرایند (۹۱ درصد) در زمان موثر ۱۰۵ دقیقه، رقیق‌سازی با نسبت ۲ حجم پساب و ۱ حجم آب، اسیدیته برابر با ۹، چگالی جریان ۶۲/۸ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع و ۱/۳۲ گرم بر لیتر ماده $FeSO_4$ انجام گرفت [۱۱].

معمولاً برای افزایش بازده فتوکاتالیست از سه روش دوپ کردن یون فلزی (نجیب و واسطه) روی نیمه هادی، دوپ کردن غیرفلزات روی نیمه هادی و استفاده از رنگ‌های حساس کننده روی نیمه هادی استفاده می‌شود. یون‌های فلزات واسطه می‌توانند سطوح انرژی اضافی را در نوار شکاف نیمه رسانا ایجاد کنند که انتقال الکترون از این سطوح به باند هدایت، به انرژی فوتون کمتری در مقایسه با نیمه رسانای غیربهبود یافته نیاز دارد. وقتی که یون‌های فلزی یا اکسیدها با TiO_2 دوپ می‌شوند، سطوح ناخالصی ایجاد شده در نوار شکاف TiO_2 موجب افزایش سرعت بازترکیب بین الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده می‌شود. واکنش فتوکاتالیستی وقتی رخ می‌دهد که تله الکترون و حفره به سطح فتوکاتالیستی منتقل شود. بنابراین یون‌های فلزی باید در نزدیک سطح فتوکاتالیستی دوپ شوند تا اجازه انتقال بار موثر را بدهند. از آنجایی که اختلاف انرژی لایه‌های اکسید تیتانیوم بزرگ است، لذا تنها در ناحیه طول موج فرابنفش فعال بوده که کمتر از ده درصد شدت نور خورشید را در برمی‌گیرد. به عبارتی دیگر تنها مشکل در کاربرد اکسید تیتانیوم، عدم فعالیت آن در نور مرئی است و نیاز به تابش فرابنفش دارد. بعلاوه اکثر افراد از اثرات تابش ماورا بنفش در ایجاد مشکلات پوستی آگاه هستند. بنابراین اصلاح این فتوکاتالیست حائز اهمیت است و تحقیقات بر روی نسل‌های دیگری از آن متمرکز شده است. در سال‌های اخیر سعی بر این بوده است که محدوده فعالیت اکسید تیتانیوم را افزایش و حتی به سمت نور مرئی شیف‌ت دهند. اصلاح کردن اکسید تیتانیوم با انواع مختلفی از یون‌های فلزی یا اجزای آنیونی بصورت جانشینی^۳ یا بین‌نشینی^۴ در ذرات فتوکاتالیست، روشی برای افزایش پاسخ آن تا ناحیه نور مرئی است. در هر دو نوع، حالت ناخالصی بین دو لایه هدایت و لایه ظرفیت فتوکاتالیست ایجاد می‌شود که باعث باریک شدن انرژی فاصله ترازهای آن می‌گردد.

¹C.Chen²Alaiezadeh³Substitutional⁴Interstitial

یک روش کارآمد در اصلاح فتوکاتالیست اکسید تیتانیوم و فعال کردن آن تحت نور مرئی، جایگزینی یون اکسیژن با آنیون‌هایی نظیر N^{3+} ، C^{4+} ، S^{4+} ، X^{-} (Br^{-} ، Cl^{-} ، F^{-}) است که منجر به باریک شدن لایه انرژی آن می‌گردد. آساهی^۱ و همکاران نیتروژن را موثرترین عنصر در اصلاح خواص نوری اکسید تیتانیوم معرفی کردند [۱۲]. موریکاوا^۲ و همکاران نیز معتقدند که اصلاح کردن با نیتروژن در مقایسه با نافلزات دیگر موثرتر است، به این علت که تراز p آن در باریک کردن اختلاف انرژی لایه‌های اکسید تیتانیوم با تراز p اکسیژن مشارکت می‌کند [۱۳]. والننتین^۴ و همکاران [۱۴] نشان دادند که نیتروژن به دو صورت جانشینی (N_s) و بین‌نشینی (N_i) در ساختار اکسید تیتانیوم دوپ می‌شود. نیتروژن جانشینی، تراز نیتروژن موضعی در حدود $0/14 eV$ و نیتروژن بین‌نشینی، تراز مشخصه π در حدود $0/74 eV$ بالاتر از لایه ظرفیت اکسید تیتانیوم تشکیل می‌دهد. بطور کلی می‌توان گفت از میان این نافلزات، نیتروژن به دلیل دارا بودن انرژی یونیزاسیون کم، اندازه مشابه اندازه اکسیژن و پایداری بالا حائز اهمیت است و سبب کاهش خصلت باز ترکیبی الکترون/حفره فتوکاتالیست می‌شود. تحقیقات دیگری نیز کاربرد موفقیت‌آمیز ترکیبات فتوکاتالیستی در تخریب ترکیبات آلی [۱۶، ۱۷، ۱۵] را گزارش کرده‌اند.

در سیستم‌های فتوکاتالیستی، پارامترهای متعددی همچون دما، pH، مقدار کاتالیست و ... بر راندمان فرایند تخریب فتوکاتالیستی اثر می‌گذارند. معمولاً وجود این عوامل مختلف جهت بررسی واکنش‌های فتوکاتالیستی، منجر به افزایش تعداد آزمایش‌ها و صرف هزینه گزاف و زمان طولانی می‌گردد. لذا به منظور بررسی تاثیر این عوامل بر راندمان فرایند سعی می‌شود روند انجام آزمایش به یک طرح منظم تبدیل شده، اطلاعات به دست آمده تنظیم و حتی‌الامکان تعداد آزمایش لازم کاهش یابد به گونه‌ای که مجموعه این عوامل به بهینه‌سازی طرح بیانجامد. بدین منظور استفاده از طراحی آزمایش‌ها می‌تواند گزینه مناسبی باشد. در انجام طراحی آزمایش هر پروژه، از میان طرح‌های مرسوم به روش پاسخ سطحی (RSM)، می‌توان به دو طرح مشهور طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) و باکس-بنکن اشاره کرد [۱۸]. با مقایسه نتایج آماری حاصل از روش طراحی آزمایش و دیگر روش‌های مشابه همانند شبکه عصبی مصنوعی می‌توان به میزان صحت مدل‌سازی دست پیدا کرد [۱۹].

۲- بخش تجربی

۲-۱- مشخصات نمونه پساب اولیه

خروجی بخش خنثی‌سازی پساب واقعی اسپنت کاستیک واحد الفین صنعت پتروشیمی، به عنوان نمونه پساب ورودی به داخل فتو راکتور انتخاب گردید. مشخصات این پساب در جدول ۱ آورده شده است. همچنین pH پساب $7/3$ می‌باشد.

¹Asahi

²Morikava

³P State

⁴Valentine

جدول ۱. مشخصات پساب مورد استفاده به عنوان خوراک فتوراکتور

ماده	COD	BOD	Phenol	TDS	Sulphide
مقدار (ppm)	۱۲۸۰	۶۱۵	۴/۷	۸۹۰۰۰	۷/۸

۲-۲- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه عبارتند از: اکسند کمکی پراکسید هیدروژن تهیه شده از شرکت Merck با غلظت ۳۵ درصد حجمی، اسید سولفوریک ۹۸ درصد وزنی و سود سوزآور ۳۵ درصد وزنی تهیه شده از شرکت Merck (برای تنظیم pH)، مواد شیمیایی مورد نیاز جهت اندازه‌گیری پارامتر COD (دی کرومات پتاسیم، سولفات جیوه، سولفات نقره، پتاسیم هیدروژن فتالات)، تست کیت اندازه‌گیری فنل، مواد شیمیایی مورد نیاز جهت اندازه‌گیری پارامتر سولفید محلول (اسید کلریدریک، سولفات مس، سولفید سدیم)، گاز نیتروژن و هیدروکسید آمونیوم ۲۵ درصد حجمی و فتوکاتالیست نانو دی اکسید تیتانیوم صنعتی (تجاری) دگوسا p-25 تهیه شده از شرکت سیگما آلدیچ جهت سنتز فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیتروژن

۲-۳- سنتز فتوکاتالیست

در ساخت فتوکاتالیست اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیتروژن مورد استفاده در این تحقیق، از روش عملیات حرارتی استفاده می‌شود [۲۰]. در این روش گاز حامل نیتروژن به کمک کنترلر جریان جرم^۱ به میزان ۵ میلی لیتر بر دقیقه، از ظرف گازشوی حاوی هیدروکسید آمونیوم ۲۵ درصد حجمی عبور داده می‌شود. سپس این گاز حامل اشباع شده، به مدت ۳ ساعت از یک راکتور کوارتز لوله ای شکل به ارتفاع ۶۰ سانتیمتر که در داخل کوره عایق شده قرار گرفته، عبور می‌کند. حال ۰/۳ گرم پودر دی اکسید تیتانیوم تجاری به کمک پنبه نسوز داخل راکتور قرار می‌گیرد. با استفاده از یک کنترل کننده دما، راکتور در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته و اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیتروژن تهیه می‌شود.

۲-۳-۱- آنالیز XRD

همانطور که میدانیم الگوی XRD ماده دی اکسید تیتانیوم دارای سه پیک شاخص در محدوده 2θ می‌باشد که عبارتند از: ۲۵/۲ مربوط به سطح تراز ۱۰۱ فاز آناتاز، ۲۷/۴ مربوط به سطح تراز ۱۱۰ فاز روتیل و ۳۰/۸ مربوط به سطح تراز ۲۱۰ فاز بروکیت.

در شکل ۱ الگوی XRD دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیتروژن به همراه دی اکسید تیتانیوم تجاری نشان داده شده

^۱ MFC

است. همانگونه که مشاهده می شود در این الگو، پیکی که نشان دهنده ورود نیتروژن به ساختار دی اکسید تیتانیوم باشد دیده نمی شود که این به دلیل کم بودن مقدار نیتروژن دوپ شده در این ساختار است. از طرفی پراکندگی زیاد این اتم ها در ساختار ذرات دی اکسید تیتانیوم، مزید بر علت شده است. اندازه ذره توسط رابطه شرر (رابطه ۱) محاسبه می گردد:

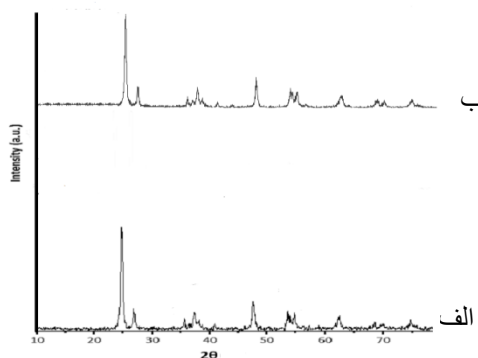
$$d_c = \frac{B\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه، B عدد ثابتی بین ۰/۹ تا ۱/۰۰، λ طول موج منبع دستگاه (با واحد آنگستروم)، β عرض در نصف ماکزیمم پیک یا همان FWHM (بر حسب رادیان) و $\cos \theta$ کسینوس زاویه ای است که پیک مورد نظر در آن واقع شده است. d_c بدست آمده از معادله شرر^۱ اندازه کریستال بر حسب آنگستروم است. همچنین، کسر وزنی فاز آناتاز در مخلوط با کاربرد رابطه اسپور/مایرز^۲ تعیین می شود (رابطه ۲).

$$W_A = \frac{1}{\left(1 + \frac{1.26 I_R}{I_A}\right)} \quad (2)$$

که در آن W_A کسر وزنی فاز آناتاز در مخلوط، I_A و I_R به ترتیب شدت پیک پراش آناتاز و روتیل است. اگر ماده از دو فاز آناتاز و روتیل تشکیل شده باشد، کسر وزنی فاز روتیل، از تفاضل عدد یک از مقدار W_A به دست می آید.

نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلور توسط رابطه شرر، میزان ۲۴ نانومتر را نشان می دهد. ضمناً درصد وزنی فازهای بلور شامل ۷۴ درصد فاز آناتاز و ۲۶ درصد فاز روتیل می باشد.



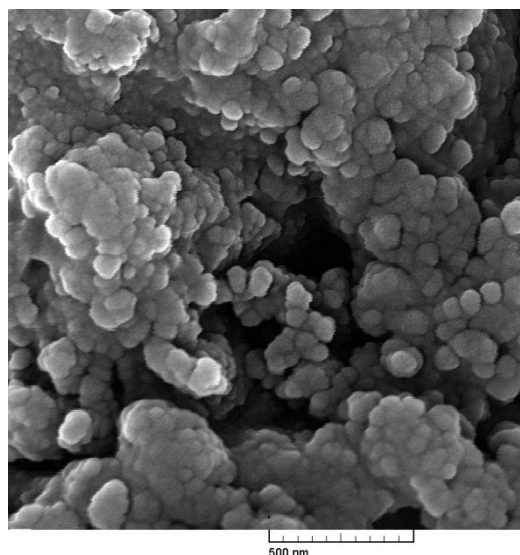
شکل ۱- نمودار آنالیز XRD (الف) TiO_2 (ب) TiO_2-N

¹ Scherrer

² Spurr-Myers

۲-۳-۲- آنالیز SEM

با مقایسه تصاویر آنالیز SEM هر دو فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم تجاری و دوپ شده با نیتروژن (شکل ۲)، مشاهده می شود تفاوت ساختاری چندانی بین آنها وجود ندارد که این به علت میزان کم نیتروژن داپ شده و پراکندگی زیاد آن است.



شکل ۲- تصویر SEM فتوکاتالیست $TiO_2 - N$

۲-۳-۳- آنالیز BET

با استفاده از آنالیز BET، مقدار سطح ویژه این فتوکاتالیست $45 \text{ m}^2/\text{gr}$ بدست می آید که در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم تجاری ($44/6 \text{ m}^2/\text{gr}$)، می تواند نشان دهنده این باشد که در ساختار تخلخل دی اکسید تیتانیوم و اندازه سطح ذرات، تغییر چندانی ایجاد نشده است.

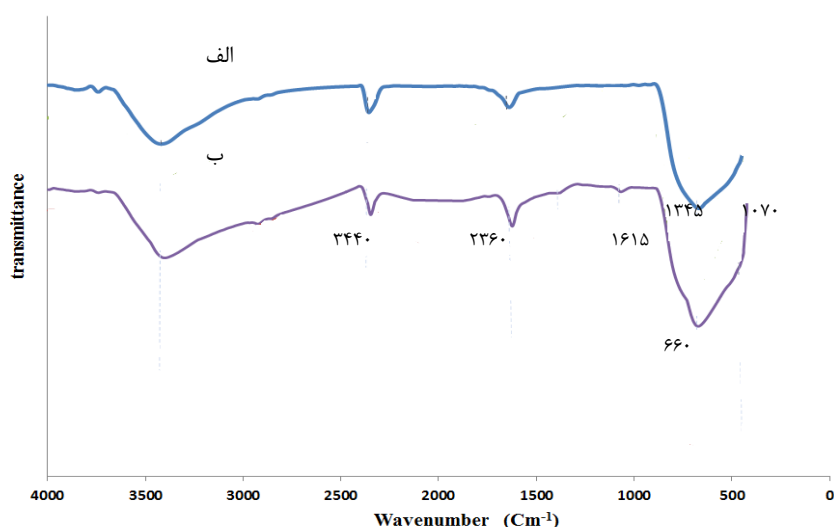
۲-۳-۴- آنالیز FTIR

طیف FTIR نمونه فتوکاتالیست دوپ شده با نیتروژن در شکل ۳ نشان داده شده است. در این طیف، باندهای جذب در عددهای موج حدود 1615 cm^{-1} ، 660 cm^{-1} ، 3440 cm^{-1} ، 2360 cm^{-1} مشخص می شود. باند در عدد موج 3440 cm^{-1} متناظر با ارتعاشات کششی پیوند O-H است، در حالی که باند در 1615 cm^{-1} نتیجه ای از ارتعاشات خمشی O-H مولکولهای آب جذب شده در سطح فتوکاتالیست است.

باند در عدد موج 660 cm^{-1} به وضعیتهای کششی Ti-O و Ti-O-Ti نسبت داده می شود.

همچنین پیک در 2360 cm^{-1} متناظر با ارتعاشات کششی پیوند N-O می باشد.

در مقایسه با نمونه دی اکسید تیتانیم تجاری، نمونه دوپ شده دو پیک جذب بیشتر از خود نشان می دهد. یک پیک در عدد موج 1070 cm^{-1} که به ارتعاش باند Ti-N نسبت داده می شود. یک پیک دیگر در عدد موج 1345 cm^{-1} بوده که نتیجه ارتعاش NH_3 جذب شده روی سطح فتوکاتالیست است.



شکل ۳- نمودار FTIR فتوکاتالیست: الف) TiO_2 ب) $\text{TiO}_2 - \text{N}$

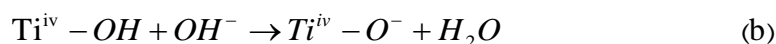
۲-۳-۵- تعیین نقطه بار صفر

همان طور که از معنی پارامتر نقطه بار صفر فتوکاتالیست (pH_{ZPC}) برمی آید، این نقطه مربوط به شرایطی است که دانسیته بار الکتریکی روی سطح یک مولکول صفر می باشد. معمولاً مقدار کمی PZC را به صورت pH مربوط به آن نقطه (که در آن دانسیته بار الکتریکی صفر می باشد) بیان می کنند. برای ماده TiO_2 ، این pH در محدوده $5/6 - 6/4$ است.

در pH پایین تر از ZPC به دلیل وجود یونهای H^+ ، سطح مولکول بار مثبت خواهد داشت.

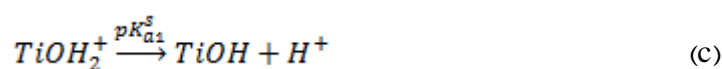


در pH بالاتر از PZC هم، بار الکتریکی روی سطح TiO_2 به دلیل وجود یونهای منفی OH^- ، منفی خواهد بود.



در $\text{pH} > \text{pH}_{zpc}$ ذرات کاتالیست که درون محلول آبی وجود دارند بیشتر بصورت TiO^{-} بوده و دارای بار منفی می‌باشند. در $\text{pH} < \text{pH}_{zpc}$ ذرات TiOH^{+2} با بار مثبت، غالب می‌باشند [۲۱].

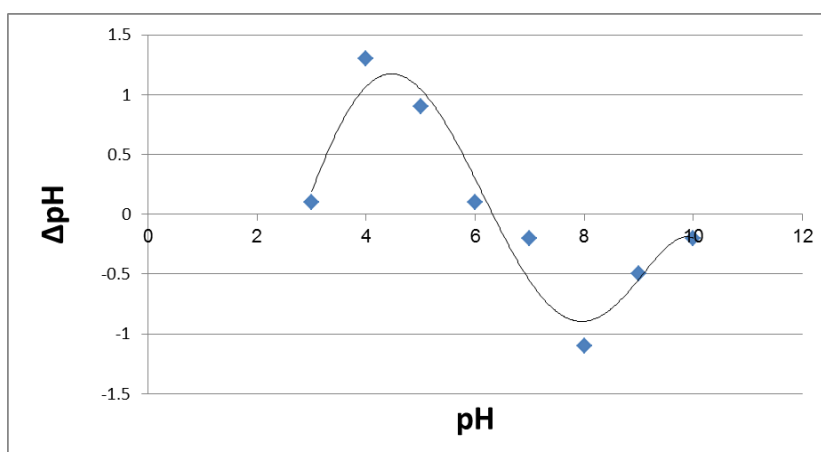
یکی دیگر از دلایلی که نشان‌دهنده اهمیت مقدار pH در طی فرآیند فتوکاتالیستی می‌باشد، ضریب اسیدیته ماده آلاینده می‌باشد. هر ماده‌ای با توجه به ساختار شیمیایی خود، می‌تواند اسید یا باز ضعیف باشد. مواد اسیدی بعد از حل شدن در آب تولید آنیون کرده و به مواد آنیونیک معروف هستند. مواد بازی نیز تولید کاتیون کرده و مواد کاتیونیک محسوب می‌شوند. گروههای هیدروکسیل در روی سطح TiO_2 در شرایط اسید و باز از تعادلهای زیر پیروی می‌کنند:



در واکنشهای فوق pK_a^s ثابت اسیدیته سطحی می‌باشد. در واقع داریم:

$$\text{pH}_{zpc} = \frac{1}{2} [pK_{a1}^s + pK_{a2}^s] \quad (e)$$

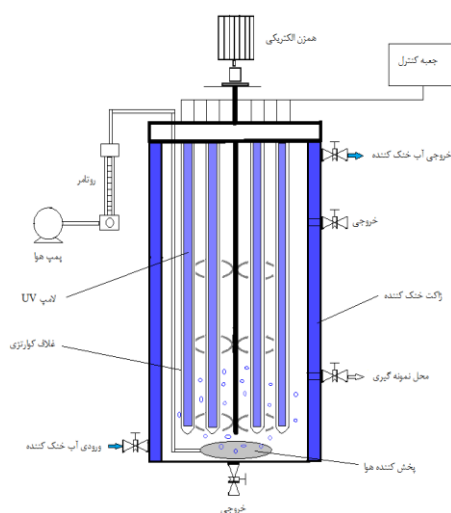
با توجه با شکل ۴، مقدار pH نقطه بار صفر فتوکاتالیست به کار رفته در این مطالعه با استفاده از روش آزمایشگاهی مربوطه برابر با ۶/۴ تعیین گردید [۲۱].



شکل ۴- نمودار تعیین pH_{zpc} فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیم دوپ شده با نیتروژن

۲-۴- مشخصات فتوراکتور

در این تحقیق، تمامی واکنش‌های اکسیداسیونی در یک فتوراکتور دوجداره همزن دار و به صورت ناپیوسته در شرایط اتمسفریک انجام شد. فتوکاتالیست مربوطه نیز به صورت پراکنده در محلول (محلول دوغابی) استفاده گردید. راکتور دوغابی، استوانه‌ای دوجداره از جنس استیل ضدزنگ ۳۰۴ می‌باشد. در این راکتور، تعداد هشت عدد لامپ ۱۶ واتی نور مرئی، به وسیله هشت عدد غلاف شیشه‌ای از جنس کوارتز مورد استفاده قرار گرفت. در واقع برای جانمایی لامپ‌ها در درون فتوراکتور، لوله‌هایی با اندازه 45×2 سانتیمتر از جنس کوارتز به صورت عمودی در محل‌های مورد نظر، استفاده گردید. فاصله لامپ‌ها از یکدیگر بایستی یکسان باشد تا شدت نور یکنواختی در کل راکتور به وجود آید. در طول آزمایش نیز از یک فویل آلومینیومی بر روی درب راکتور استفاده گردید تا از ساطع شدن نور به محیط جلوگیری شود. همچنین 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 که توسط یک الکتروموتور ۱۲ ولتی DC روی دور ۲۰۰ دور در دقیقه تنظیم شده بود استفاده شده است. اکسیژن محلول مورد نیاز به وسیله هوادهی به کمک یک کمپرسور شرکت Heila با ظرفیت ۳۵ لیتر بر دقیقه تأمین و پس از اندازه‌گیری توسط یک روتامتر، به وسیله یک اسپارژر آکواریومی حلقوی به منظور ایجاد حباب‌های کوچک‌تر و توزیع مناسب هوا در سیستم، تزریق شد. فتوراکتور، مجهز به ژاکت آب خنک‌کننده جهت کنترل دما می‌باشد. محدوده دمایی ثبت شده در تمامی مراحل آزمایش‌ها بین ۲۶ تا ۲۷°C است که نشان‌دهنده هم‌دما بودن شرایط واکنش می‌باشد. شماتیک این فتوراکتور در شکل ۵ نمایش داده شده است.



شکل ۵- شماتیک فتوراکتور آزمایشگاهی

۲-۵- روش انجام آزمایش

در این تحقیق، ابتدا به منظور مطالعه تاثیر واکنش فتوکاتالیستی در مدت زمان انجام آزمایش و مقایسه آن با فرآیند جذب (عدم حضور نور) و فتولیز (حضور نور)، قبل از شروع واکنش فتوکاتالیستی، از راکتور، نمونه گرفته شده و مقدار COD آن تعیین می شود. آنگاه در واکنش فتوکاتالیستی، با توجه به شرایط تعیین شده توسط طراحی آزمایش، در مدت زمان انجام آزمایش (۹۰ دقیقه)، از محتویات داخل راکتور به می‌زان ۲ میلی‌لیتر برداشته شده و COD آن تعیین می‌گردد. برای این منظور از روش آزمایشگاهی شماره ۵۲۲۰ استاندارد APHA، استفاده می‌شود. برای اندازه‌گیری میزان فنل موجود در پساب نمونه نیز از روش استاندارد APHA شماره D-۵۵۳۰ استفاده می‌کنیم. همچنین جهت تعیین میزان سولفید محلول درون پساب، از روش شیمیایی متیلن بلو استفاده می‌شود [۲۲].

در این تحقیق، راندمان حذف فتوکاتالیستی COD در دقیقه ۹۰ به عنوان پاسخ (تابع هدف) انتخاب شده که با استفاده از رابطه (۳) قابل محاسبه است. در این رابطه، C_0 و C به ترتیب پارامتر COD در شروع فرایند فتوکاتالیستی (لحظه روشن شدن لامپ‌ها) و در زمان نمونه‌گیری از فتوراکتور در دقیقه ۹۰ هستند [۲۳].

$$\text{Degradation efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

۲-۶- طرح آزمایش

به منظور تعیین فاکتورهای اصلی فرایند فتوکاتالیستی، با استفاده از فتوکاتالیست N-TiO₂ و نرم‌افزار طراحی آزمایش Design Expert، از روش غربالی فاکتوریل دو سطحی (2 Level Factorial) بهره گرفته شده و ۴ فاکتور غلظت فتوکاتالیست (A)، اسیدیته (B)، غلظت اکسیدکننده کمکی (پراکسید هیدروژن) (C) و میزان هوادهی (D) به عنوان فاکتورهای اصلی تعیین گردید. جهت مدل‌سازی، از روش طراحی آزمایش‌ها پاسخ سطحی (RSM) از نوع باکس- بنکن (Box- Behnken) استفاده گردید. در این روش از یک چند جمله‌ای مطابق رابطه ۴ جهت ارتباط بین پاسخ و متغیرهای مستقل استفاده می‌شود.

در این رابطه، y متغیر پاسخ یا همان درصد حذف COD، β_0 مقدار ثابت چند جمله‌ای، β ، β_{ii} ، β_{ij} ضرایب رگرسیون اثرات متقابل، X_i ، X_j متغیرهای مستقل و ε میزان خطای تصادفی می‌باشند.

(۴)

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

در این طراحی با توجه به شرایط عملیاتی انتخاب شده، تعداد ۳۰ آزمایش با شش نقطه تکراری پدیدار می‌گردد. هدف طراحی

آزمایش در پژوهش حاضر، بهینه‌سازی فرایند حذف COD پساب نمونه می‌باشد. در جدول ۲ دامنه و سطوح انتخابی فاکتورهای انتخابی جمع‌آوری شده است.

جدول ۲. دامنه و سطوح فاکتورهای انتخابی

فاکتور	نشان	کد سطوح هر متغیر	
		پایین (-۱)	بالا (+۱)
غلظت فتوکاتالیست (g/l)	A	۰/۵	۲
pH	B	۴	۱۰
غلظت اکسیدکننده (ppm)	C	۰	۳۰۰
شدت هوادهی (l/min)	D	۰/۵	۴

در طراحی آزمایش این تحقیق، از روابط ۵ تا ۸ جهت تعیین ضریب همبستگی تعدیل شده (Adjusted R²)، خطای متوسط مطلق (Mean Absolute Error) یا (MAE)، انحراف متوسط مطلق (Absolute Average Deviation) یا (AAD) و خطای میانگین مجذور مربعات (Root Mean Squared Error) یا (RMSE) استفاده می‌شود. در این روابط K تعداد متغیرهای ورودی، n تعداد داده‌ها و X_{im} و X_{ip} به ترتیب مقادیر پیش بینی شده و حاصل از مدل برای متغیر پاسخ می‌باشند [۲۴].

$$R_{adj}^2 = 1 - \left[(1 - R^2) \frac{n-1}{n-K-1} \right] \quad (5)$$

$$RMSE = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{im} - X_{ip})^2}}{n} \quad (6)$$

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |X_{im} - X_{ip}|}{n} \quad (7)$$

$$AAD = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n (|X_{im} - X_{ip}| / X_{im})}{n} \right\} \times 100 \quad (8)$$

۳- بحث و نتیجه گیری

مدلسازی روش طراحی آزمایش، نشان از معتبر بودن نتایج حاصل از آن می باشد که در ذیل تشریح می گردد. در این تحقیق، پس از انجام طراحی آزمایش غربالی و تعیین فاکتورهای اصلی در فرآیند فتوکاتالیستی، مدلسازی مربوطه انجام شده و نتایج آماری ارائه می گردد.

۳-۱- طراحی آزمایش غربالی

به طور کلی در مطالعات غربالی، استفاده از دو سطح برای هر فاکتور می تواند به خوبی پاسخگو باشد. در روش حاضر نیز برای هر فاکتور مورد بررسی، دو سطح (۱- و ۱+) انتخاب می شود. آنگاه بر اساس تعداد فاکتور مورد بررسی، حداقل تعداد آزمایش اورتوگونال تعیین شده و در نهایت بعد از بدست آوردن پاسخ این آزمایش ها، با اعمال روش های آماری، یک مدل خطی به صورت $Z = b_0 + \sum b_i X_i$ ارائه می شود که در آن Z پاسخ، b_0 عرض از مبدا، b_i ضرایب خطی و X_i سطوح فاکتورهای مستقل می باشد.

در این تحقیق، بر اساس نتایج بررسی های آماری گزارش شده در خصوص تخریب دیگر آلاینده ها، فاکتورها و سطوح مناسب با دامنه تغییرات وسیع برای هر یک از عوامل فوق الذکر در نظر گرفته شد. فاکتورهای انتخاب شده عبارتند از: دما بر حسب (°C)، شدت هوادهی بر حسب lit/min ، غلظت فتوکاتالیست بر حسب gr/lit ، شدت نور دهی بر اساس تعداد لامپهای روشن شده، غلظت اکسید کننده کمکی پراکسید هیدروژن بر حسب ppm و pH. در جدول ۳، دامنه و سطوح انتخابی فاکتورهای مستقل، گردآوری شده است.

روش مورد استفاده در طراحی آزمایش غربالی این تحقیق، 2 Level Factorial بوده که با توجه به شرایط عملیاتی انتخاب شده، منجر به تعداد ۱۶ آزمایش گردیده است. در این مرحله، راندمان حذف فتوکاتالیستی COD در دقیقه ۹۰ در نور فرابنفش با استفاده از فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیم تجاری استفاده شده در این تحقیق، به عنوان پاسخ (تابع هدف) انتخاب شده که نتایج حاصل از آن در جدول ۴ ذکر شده است.

جدول ۳. دامنه و سطوح فاکتورهای مستقل در طراحی آزمایش غربالی

کد سطوح متغیر		پایین	بالا	نشان	فاکتور
		-۱	+۱		
		۲۵	۸۰	A	دما (°C)
		۰/۵	۳	B	شدت هوادهی (lmin ⁻¹)
		۰/۵	۲	C	غلظت فتوکاتالیست (gl ⁻¹)
		۲	۸	D	شدت نوردهی (تعداد لامپ روشن)
		۰	۳۰۰	E	غلظت اکسیدکننده کمکی (ppm)
		۴	۹	F	pH

جدول ۴. نتایج به دست آمده از آزمایشات غربالی

COD	فاکتور ۶: pH	فاکتور ۵: غلظت اکسیدکننده	کمکی (ppm)	فاکتور ۴: شدت نوردهی (تعداد لامپ روشن)	فاکتور ۳: غلظت فتو کاتالیست ($g l^{-1}$)	فاکتور ۲: شدت هوادهی ($l min^{-1}$)	فاکتور ۱: دما ($^{\circ}C$)	شماره آزمایش
۵۷	۴	۰		۸	۰/۵	۴	۸۰	۱
۳۲	۹	۰		۸	۰/۵	۰/۵	۲۵	۲
۸۶	۴	۲۰۰		۸	۰/۵	۴	۲۵	۳
۲۵	۹	۰		۲	۲	۰/۵	۸۰	۴
۱۳	۹	۰		۲	۰/۵	۳	۸۰	۵
۵۳	۹	۲۰۰		۸	۰/۵	۰/۵	۸۰	۶
۹۸	۴	۳۰۰		۸	۲	۰/۵	۲۵	۷
۴۰	۴	۲۰۰		۲	۰/۵	۰/۵	۸۰	۸
۳۱	۹	۲۰۰		۲	۰/۵	۳	۲۵	۹
۱۸	۴	۰		۲	۰/۵	۰/۵	۲۵	۱۰
۴۸	۴	۰		۲	۲	۳	۲۵	۱۱
۷۰	۴	۰		۸	۲	۰/۵	۸۰	۱۲
۹۳	۹	۲۰۰		۸	۲	۳	۸۰	۱۳
۷۱	۹	۰		۸	۲	۳	۲۵	۱۴
۴۴	۹	۳۰۰		۲	۲	۰/۵	۲۵	۱۵
۶۹	۴	۲۰۰		۲	۲	۳	۸۰	۱۶

نتایج آنالیز واریانس^۱ روی پاسخ های جدول ۴ نیز در جدول ۵ نمایش داده شده است. در این جدول مقادیر F-value و p-value value حائز اهمیت است. فاکتورهایی با p-value کوچکتر از ۰/۰۵، موثر بوده و فاکتورهایی با p-value بزرگتر از ۰/۱۰ موثر

^۱ ANOVA

نبوده و می توان از اثر آنها صرف نظر نمود. بر اساس نتایج بدست آمده مشاهده می شود که فاکتور دمای واکنش، تاثیر موثری روی تخریب فتوکاتالیستی ندارد.

جدول ۵: نتایج آنالیز واریانس روی پاسخ های جدول ۴

مقادیر P	مقادیر F	میانگین مربعات (MS)	درجه آزادی (df)	مجموع مربعات (SS)	عامل ها
<0/0001	۱۵۳/۰۷	۱۷۱۷/۸۳	۶	۱۰۳۰۷	مدل
۰/۵۶۵۲	۰/۳۶	۴	۱	۴	فاکتور A: دما (°C)
۰/۰۰۰۱	۴۳/۱۳	۴۸۴	۱	۴۸۴	فاکتور B: شدت هوادهی ($l\text{min}^{-1}$)
<0/0001	۱۹۶/۸۴	۲۲۰۹	۱	۲۲۰۹	فاکتور C: غلظت فتوکاتالیست (gl^{-1})
<0/0001	۴۱۲/۰۴	۴۶۲۴	۱	۴۶۲۴	فاکتور D: شدت نوردهی (تعداد لامپ روشن)
<0/0001	۱۸۰/۴۵	۲۰۲۵	۱	۲۰۲۵	فاکتور E: غلظت اکسیدکننده کمکی (ppm)
<0/0001	۸۵/۶۳	۹۶۱	۱	۹۶۱	فاکتور F: pH
		۱۱/۲۲	۹	۱۰۱	مانده (Residual)
			۱۵	۱۰۴۰۸	تصحیح کلی (Cor Total)

$$R^2 = 0.9903, \text{ Adjusted } R^2 = 0.9838, \text{ Pred } R^2 = 0.9693$$

با توجه به مقدار p-value مدل، تنها ۱/۰٪ امکان دارد که مقدار بزرگی F-value به دلیل نویز باشد که این مقدار در حاشیه اطمینان قرار دارد. با استفاده از مقادیر F-value یا p-value می توان ترتیب تاثیر فاکتورهای مورد بررسی را تعیین کرد.

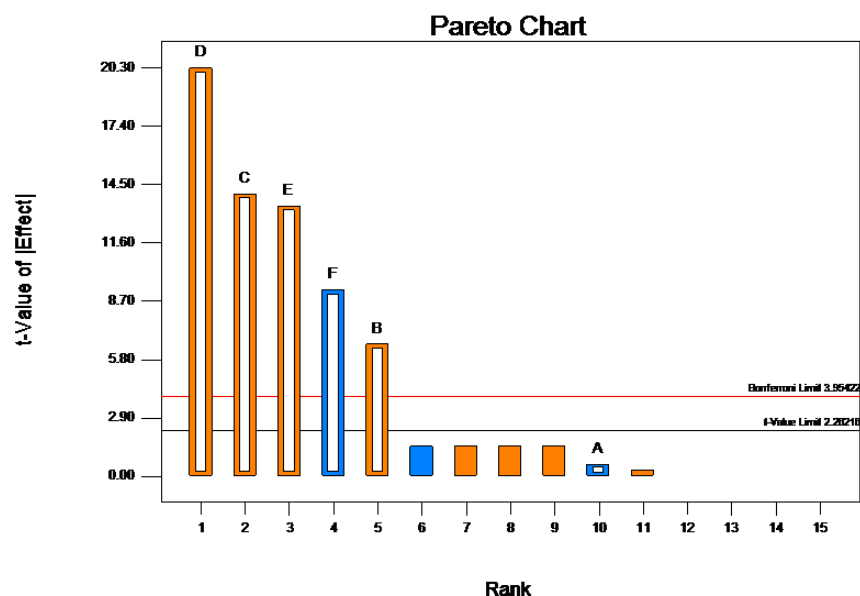
هر چه مقدار F-value یک پارامتر بیشتر و یا مقدار p-value آن کمتر باشد، تاثیر آن بر پارامتر هدف (پاسخ) بیشتر خواهد بود. همچنین می توان این ترتیب را از روی تفاوت میانگین پاسخ در سطح +۱ از میانگین پاسخ در سطح -۱، برای هر فاکتور تعیین کرد. اولویت تاثیر فاکتورها، با استفاده از نمودار پارتو^۱ که در شکل ۶ نمایش داده شده است، قابل بررسی است. در این

¹ Pareto

نمودار، فاکتورهایی که بالاتر از خط bonforoni قرار دارند به طور قطع، تاثیر معناداری بر متغیر پاسخ دارند. بر عکس آن، فاکتورهایی که پایین تر از خط t-value limit قرار دارند، به طور قطع هیچ تاثیر معناداری بر متغیر پاسخ ندارند.

Design-Expert® Software
COD degradation

A: A:Temp
B: B:Air
C: C:catalyst loadnig
D: D:Light
E: E:H2O2 dosage
F: F:pH
■ Positive Effects
■ Negative Effects



شکل ۶- تعیین اولویت تاثیر فاکتورها با استفاده از نمودار Pareto

در این نمودار هر چه میزان t-value of effect هر فاکتور بیشتر باشد، نشان از تاثیر و اهمیت بیشتر آن فاکتور دارد.

بنابراین ترتیب تاثیر پارامترها به قرار زیر است:

- شدت نور
- غلظت فتوکاتالیست بارگیری شده
- وجود اکسید کننده کمکی H_2O_2
- pH اولیه
- شدت هوادهی
- دما

به منظور بهینه سازی فرایند و بررسی فاکتورها، فاکتور نوردهی به روی بیشینه مقدار خود (تعداد ۸ لامپ روشن) تنظیم و فاکتور دما نیز به دلیل تغییرات ناچیز طی واکنش، از فرایند و آنالیز حذف گردید.

همچنین، با استفاده از آنالیز واریانس بر داده‌های جدول ۵، مدل خطی زیر قابل دستیابی است:

مدل در شکل پارامترهای کد شده	مدل در شکل پارامترهای واقعی
R=+53	R=+7.23778
-0.5 *A	-0.018182*Temp
+5.5*B	+4.40000*Air
+ 11.75*C	+15.66667* Catalyst Loading
+17*D	+5.66667* Light
+11.25*E	+0.075000* C _{H2O2}
-7.75*F	-3.10000*pH

۳-۲- طراحی آزمایش اصلی

مطابق جدول ۶، خروجی حاصل از مدلسازی با نرم افزار طراحی آزمایش Design Expert، به صورت آنالیز واریانس و نمودارهای تشخیصی قابل بررسی است.

۳-۲-۱- آنالیز واریانس

جهت تفسیر مدل مربوطه، از آزمون‌های آماری نظیر آنالیز واریانس استفاده می‌گردد. مدل به دست آمده بر اساس یک چندجمله‌ای درجه دو می‌باشد که با روش حذف پیشرو، جملات غیر مهم آن از لحاظ آماری حذف گردیده‌اند.

معادله مدل چندجمله‌ای درجه دوم برای این طراحی به شکل پارامترهای کد شده و پارامترهای واقعی، به ترتیب به صورت رابطه ۹ می‌باشد.

(۹)

مدل در شکل پارامترهای کد شده	مدل در شکل پارامترهای واقعی
R=+85.24	R=-21.20156
+14.87 *A	+37.57041* Catalyst Loading
-9.97*B	+5.57778* pH
+ 17.06*C	+0.088070* C _{H2O2}
+ 12.25*D	+35.26008* Air
+10.43*A*B	+4.63733* Catalyst Loading * pH
-14.24*A*C	-0.12661 * Catalyst Loading * C _{H2O2}
-9.05*A*D	-6.89371* Catalyst Loading* Air
+19.87*B*C	+0.044147* pH* C _{H2O2}
-6.29*C*D	-0.023954* C _{H2O2} * Air
-3.53*A ²	-6.28089* Catalyst Loading ^2
-13.71*B ²	-1.52289* pH^2
-5.34*C ²	-2.37289E-004* C _{H2O2} ^2
-10.92*D ²	-3.56637* Air^2

جدول ۶ داده‌های طراحی آزمایش اصلی

طراحی آزمایش	مقدار COD (%)	آزمایشگاهی	مقدار COD (%)	نرخ هوادهی (l/min)	اکسید کننده (ppm)	pH	مقدار کاتالیست (g/l)	ردیف
۸۵	۸۶	۲/۲۵	۱۵۰	۷	۱/۲۵	۱		
۸۰	۸۲	۰/۵	۳۰۰	۷	۱/۲۵	۲		
۸۳	۸۲	۲/۲۵	۱۵۰	۱۰	۲	۳		
۸۵	۸۴	۲/۲۵	۱۵۰	۷	۱/۲۵	۴		
۹۴	۹۵	۲/۲۵	۳۰۰	۷	۲	۵		
۳۲	۳۶	۲/۲۵	۱۵۰	۱۰	۰/۵	۶		
۱۹	۲۴	۲/۲۵	۰	۱۰	۱/۲۵	۷		
۳۴	۳۴	۰/۵	۱۵۰	۷	۰/۵	۸		
۹۲	۹۴	۴	۳۰۰	۷	۱/۲۵	۹		
۳۰	۲۷	۲/۲۵	۰	۷	۰/۵	۱۰		
۵۸	۵۹	۰/۵	۱۵۰	۴	۱/۲۵	۱۱		

۸۲	۸۴	۰/۵	۱۵۰	۷	۲	۱۲
۳۳	۳۳	۰/۵	۰	۷	۱/۲۵	۱۳
۷۰	۷۰	۴	۰	۷	۱/۲۵	۱۴
۸۵	۸۳	۲/۲۵	۱۵۰	۷	۱/۲۵	۱۵
۸۵	۸۵	۲/۲۵	۱۵۰	۷	۱/۲۵	۱۶
۸۸	۸۷	۲/۲۵	۰	۷	۲	۱۷
۷۲	۷۷	۴	۱۵۰	۷	۰/۵	۱۸
۹۳	۹۳	۲/۲۵	۳۰۰	۱۰	۱/۲۵	۱۹
۷۸	۸۱	۲/۲۵	۰	۴	۱/۲۵	۲۰
۷۳	۷۵	۲/۲۵	۱۵۰	۴	۰/۵	۲۱
۷۳	۷۰	۲/۲۵	۳۰۰	۴	۱/۲۵	۲۲
۳۸	۳۵	۰/۵	۱۵۰	۱۰	۱/۲۵	۲۳
۹۲	۹۲	۲/۲۵	۳۰۰	۷	۰/۵	۲۴
۶۲	۵۹	۴	۱۵۰	۱۰	۱/۲۵	۲۵
۸۲	۸۴	۴	۱۵۰	۴	۱/۲۵	۲۶
۸۸	۹۱	۴	۱۵۰	۷	۲	۲۷
۸۵	۸۶	۲/۲۵	۱۵۰	۷	۱/۲۵	۲۸
۸۲	۸۰	۲/۲۵	۱۵۰	۴	۲	۲۹
۸۵	۸۷	۲/۲۵	۱۵۰	۷	۱/۲۵	۳۰

همان‌طور که از جدول ۷ مشاهده می‌شود، مدل به دست آمده از لحاظ آماری معتبر است.

با توجه به این جدول، جمله BD (اثر متقابل هوادهی و pH) به دلیل معنادار نبودن از مدل حذف گردیده است.

جدول ۷. نتایج آنالیز واریانس طراحی آزمایش اصلی

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value prob>F
Model	14339.92	13	1103.07	143.86	<0.0001 significant
A- Catalyst Loading	2653.40	1	2653.40	364.04	<0.0001
B- pH	1193.29	1	1193.29	155.62	<0.0001
C- CH ₂ O ₂	3493.34	1	3493.34	455.58	<0.0001

D- Air	1801.34	1	1801.34	234.92	<0.0001
AB	435.47	1	435.47	56.79	<0.0001
AC	811.57	1	811.57	105.84	<0.0001
AD	327.47	1	327.47	42.71	<0.0001
BC	1578.63	1	1578.63	205.88	<0.0001
CD	158.16	1	158.16	20.63	0.0003
A^2	85.59	1	85.59	11.16	0.0041
B^2	1288.14	1	1991.73	167.99	<0.0001
C^2	195.46	1	195.46	25.49	0.0001
D^2	817.99	1	817.99	106.68	<0.0001
Residual	721.54	16	7.67	-	-
Lack of Fit	644.70	11	10.10	4.34	0.0587
					not significant
Pure Error	76.83	5	2.33	-	-
Cor Total	11783.80	29	-	-	-

Adequate Precision=39.522, PRESS=565.19, $R^2=0.99915$, Adjusted $R^2=0.9846$, Pred $R^2=$

0.9609, RMSE=0.388, MAE=0.317, AAD=0.87

۳-۲-۲- نمودارهای تشخیصی

بخش تشخیصی در طراحی آزمایش، جهت اطمینان از صحت مدل و رفع ایرادهای آن بررسی می‌شود. به عنوان یک نمونه از نمودارهای تشخیصی حاصل از اجرای نرم افزار، شکل ۷ نمودار داده‌های واقعی (تجربی) در برابر داده‌های پیش‌بینی شده مدل را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود نزدیکی داده‌های تجربی به خط ۴۵ درجه نشان‌دهنده تطابق خوب داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده می‌باشد.

۳-۲-۳- نمودار درصد تائید فاکتورها

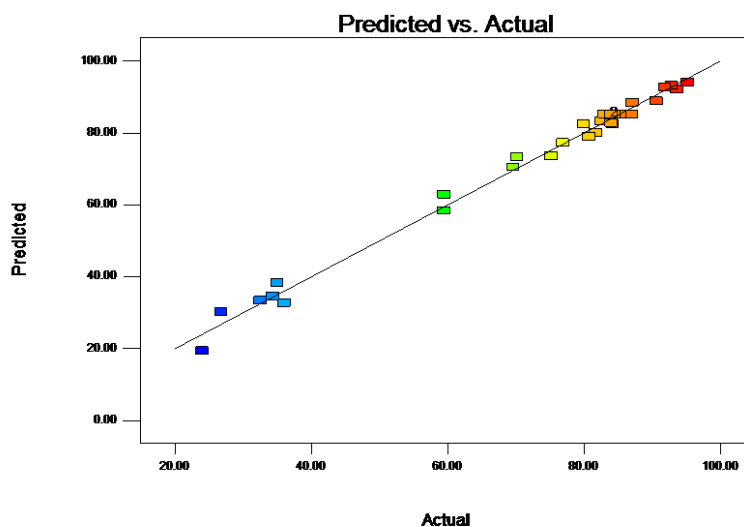
محور عمودی نمودار شکل ۸، درصد مشارکت هر فاکتور را در مدل نشان داده که بیشترین آن مربوط به اثر متقابل pH و میزان اکسید کننده کمکی است.

(اثرات مثبت و منفی فاکتورها که از نمودار پارتو^۱ مشخص است با رنگهای به ترتیب آبی و قرمز نشان داده شده است)

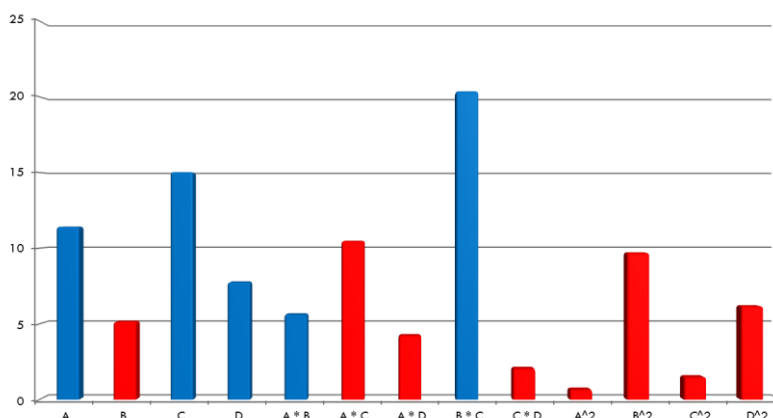
۳-۲-۴- نمودار اثرات متقابل پارامترها

اثر متقابل پارامترهای مورد مطالعه بر میزان حذف، با کمک نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی و نمودارهای خطوط هم‌تراز (کانتور) مربوطه بررسی می‌شود که در این تحقیق از نمودارهای پاسخ سه بعدی استفاده می‌گردد.

¹ Pareto

Design-Expert® Software
COD R.(T102-N)Color points by value of
COD R.(T102-N):
95
24

شکل ۷- نمودار داده‌های واقعی و پیش‌بینی شده

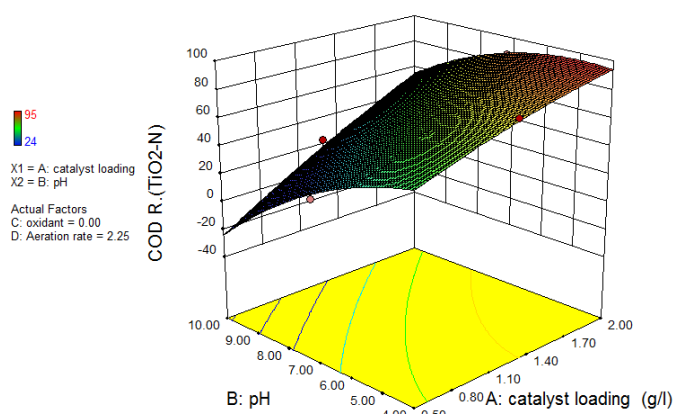


شکل ۸- نمودار درصد تاثیر هر فاکتور

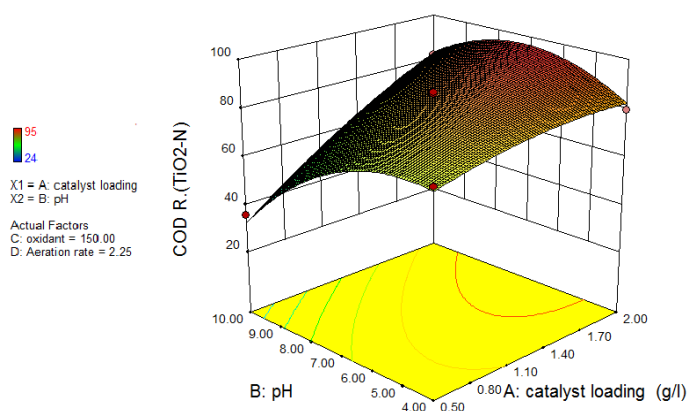
۳-۲-۴-۱- اثر متقابل بین pH و غلظت فتوکاتالیست

شکل ۹، برهم‌کنش موثر بین pH اولیه محلول و میزان کاتالیست بارگیری شده در فرایند را در سه سطح متفاوت فاکتور میزان اکسیدکننده کمکی و سطح میانی فاکتور شدت هوادهی نشان می‌دهد. در غلظت‌های بالاتر فتوکاتالیست، به pH های بالاتری برای جلوگیری از توده‌ای شدن نیاز است. اما تولید رادیکال هیدروکسیل تنها منوط به واکنش حفره مثبت با مولکول آب یا یون هیدروکسید خواهد بود که با افزایش مقدار فتوکاتالیست، عدم وجود منبع دوم تولید رادیکال هیدروکسیل (رادیکال هیدروپروکسیل) جبران می‌شود. در pH های قلیایی به دلیل بار منفی ایجاد شده روی سطوح فتوکاتالیست، جذب آلاینده کمتر شده و لذا سرعت تخریب کاهش می‌یابد. با توجه به شکل مشخص است که در غلظت صفر برای اکسید کننده، زمانیکه غلظت فتوکاتالیست در پایین‌ترین سطح خود قرار دارد با افزایش pH از ۴ به ۱۰ یا بعبارت دیگر از محیط اسیدی به بازی بازدهی

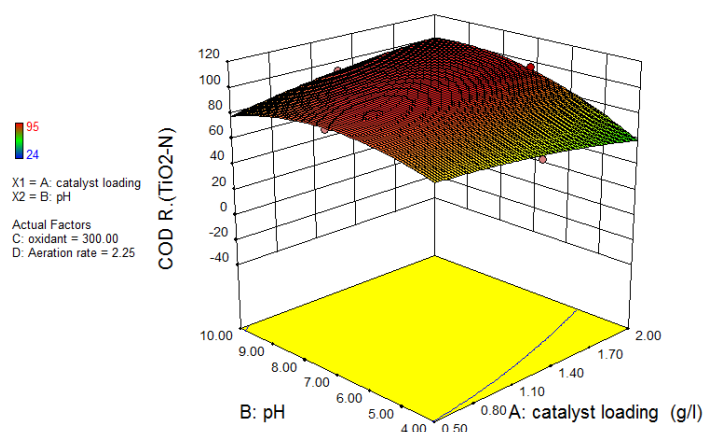
حذف COD کاهش می یابد و زمانیکه غلظت فتوکاتالیست افزایش می یابد نرخ تغییرات حذف COD در اثر افزایش pH کاهش یافته و به یک میزان ثابت خواهد رسید. از طرف دیگر وقتی pH در پایین ترین سطح خود قرار دارد، با افزایش مقدار اکسید کننده، میزان حذف COD بصورت خطی افزایش و با افزایش pH رفته رفته شیب تغییرات حذف COD نیز افزایش پیدا می کند. همچنین در غلظت ۱۵۰ پی پی ام از اکسید کننده، زمانی شاهد کاهش تغییرات حذف COD هستیم که تغییرات مقدار فتوکاتالیست در pH مینیمم باشد که نمودار در این حالت به صورت زینی شکل در می آید. زمانیکه غلظت اکسید کننده در بالاترین سطح خود یعنی ۳۰۰ پی پی ام قرار می گیرد، اثر تغییرات فتوکاتالیست و pH روی حذف COD تقریباً ثابت خواهد شد. در کل از این نمودارها می توان این نتیجه را اتخاذ کرد که زمانیکه غلظت اکسید کننده در حالت میانی خود قرار دارد، بیشترین تاثیر را روی پارامترهای دیگر داشته و سبب افزایش بازدهی حذف COD می شود. همچنین با توجه به نمودارها شاهد آن هستیم که در غلظت های پایین فتوکاتالیست، pH اسیدی مناسب تر است.



(الف)



(ب)



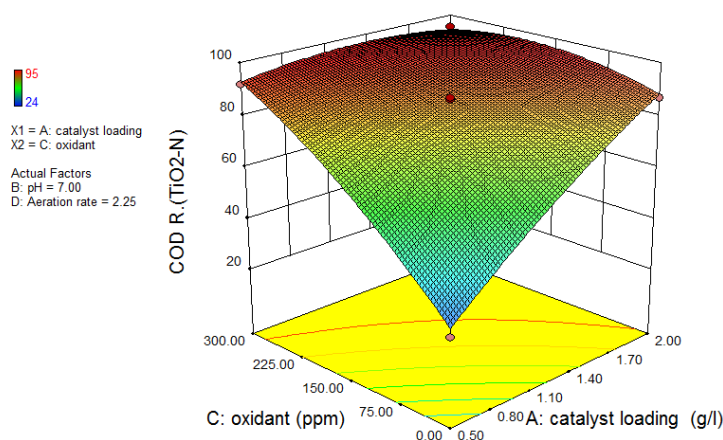
(ج)

شکل ۹- نمودار سه بعدی تغییرات پارامترهای مقدار فتوکاتالیست، pH در سطوح مختلف اکسیدکننده کمکی و در مقدار متوسط شدت هوادهی (الف)

کمینه مقدار اکسیدکننده کمکی (ب) متوسط مقدار اکسیدکننده کمکی (ج) بیشینه مقدار اکسیدکننده کمکی

۳-۲-۴-۲- اثر متقابل بین غلظت فتوکاتالیست و اکسید کننده

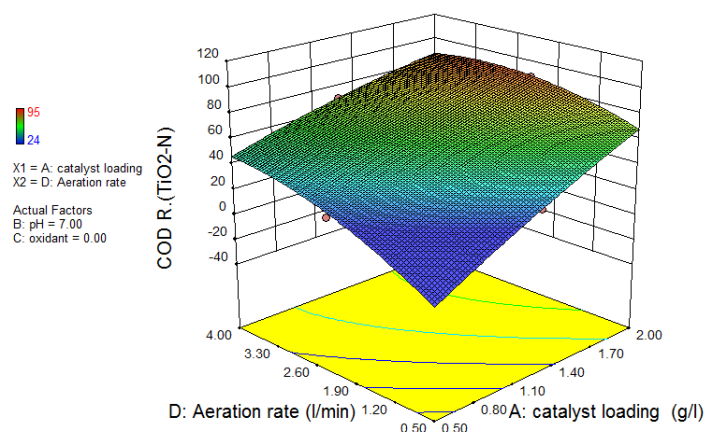
شکل ۱۰، اثر متقابل بین پارامترهای غلظت فتوکاتالیست و اکسیدکننده را نمایش می دهد. با توجه به شکل مشخص است زمانیکه غلظت فتوکاتالیست و اکسید کننده در پایین ترین سطح خود قرار دارند، درصد حذف COD پایین ترین حد خود را خواهد داشت و زمانیکه هر دو پارامتر در بالاترین سطح خود قرار دارند میزان حذف COD نیز حداکثر خواهد بود. نکته دیگر با توجه به شکل این است که هر کدام از پارامترها که در پایین ترین سطح خود قرار می گیرند باعث می شوند که اثر افزایش پارامتر دیگری بصورت خطی و به میزان قابل چشمگیری باعث افزایش در حذف COD گردد و زمانیکه هر کدام از پارامترها در بالاترین سطح خود قرار می گیرند تغییرات حذف COD در اثر افزایش پارامتر دیگر، تقریباً ناچیز خواهد بود.



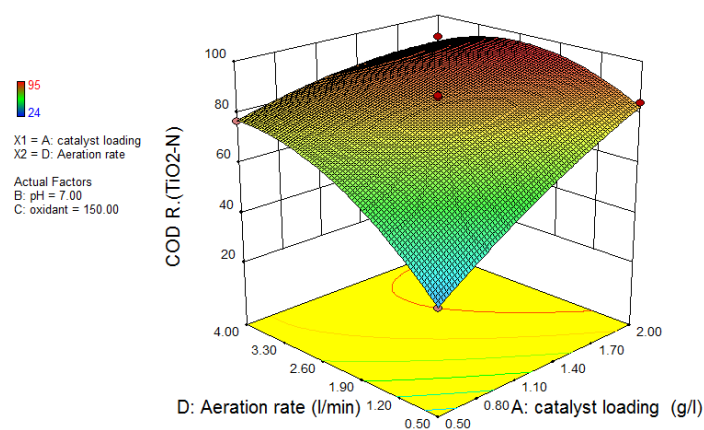
شکل ۱۰- نمودار سه بعدی تغییر پارامترهای غلظت فتوکاتالیست و اکسید کننده در اسیدپته خنثی و شدت هوادهی متوسط

۳-۲-۴-۳- اثر متقابل بین غلظت فتوکاتالیست و شدت هوادهی

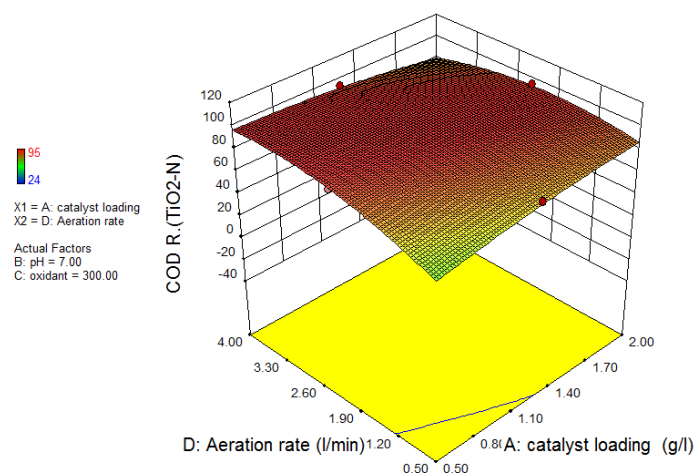
شکل ۱۱، اثر متقابل بین پارامترهای غلظت فتوکاتالیست و شدت هوادهی در سه سطح میزان اکسیدکننده نشان می دهد. با توجه به شکل در غلظت صفر برای اکسید کننده، زمانیکه غلظت فتوکاتالیست و شدت هوادهی در پایین ترین سطح خود قرار دارند، مقدار حذف COD پایین ترین حد خود را خواهد داشت و زمانیکه هر دو پارامتر در بالاترین سطح خود قرار دارند، میزان حذف COD نیز حداکثر خواهد بود. همچنین در غلظت ۱۵۰ پی پی ام، شیب تغییرات اکسیدکننده افزایش پیدا می کند و حالت تقعر (زینی شکل) به سمت رفتن به سمت حذف COD ماکزیمم مشاهده می شود. ولی آنچه که در غلظت ۳۰۰ پی پی ام مشاهده می شود، کاهش در روند تغییرات پارامترها روی حذف COD است. آنچه که می توان از نمودار های این بخش نتیجه گرفت اینست که در غلظت مینیمم و میانی از اکسید کننده، بازده بالاتری را شاهد هستیم و همانند آنچه که در قسمت اثر متقابل غلظت اکسیدکننده و فتوکاتالیست گفته شد، هر کدام از پارامترها که در پایین ترین سطح خود قرار می گیرند باعث می شوند که اثر افزایش پارامتر دیگری بصورت خطی و به میزان قابل چشمگیری باعث افزایش در حذف COD گردد و زمانیکه هر کدام از پارامترها در بالاترین سطح خود قرار می گیرند تغییرات حذف COD در اثر افزایش پارامتر دیگر تقریباً ناچیز خواهد بود.



(الف)



(ب)



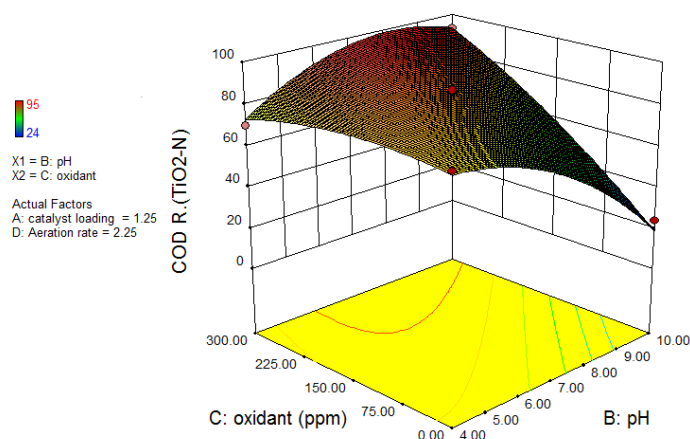
(ج)

شکل ۱۱- نمودار سه بعدی تغییر پارامترهای غلظت فتوکاتالیست و شدت هوادهی در سطوح مختلف اکسیدکننده کمکی و در اسیدیته خنثی (الف) کمینه مقدار اکسیدکننده کمکی (ب) متوسط مقدار اکسیدکننده کمکی (ج) بیشینه مقدار اکسیدکننده کمکی

۳-۲-۴- اثر متقابل بین غلظت اکسیدکننده و pH

شکل ۱۲، اثر متقابل بین پارامترهای pH و غلظت اکسیدکننده را ارائه می دهد. با توجه به شکل مشخص است زمانیکه pH در پایین ترین سطح (pH= ۴) قرار می گیرد، اثر تغییرات غلظت اکسیدکننده ناچیز خواهد بود و زمانیکه pH در بالاترین سطح (pH= ۱۰) قرار می گیرد، اثر افزایش غلظت اکسید کننده بصورت خطی باعث افزایش حذف COD خواهد شد. این تحلیل نمایانگر این است که در این حالت، اکسید کننده در محیط بازی عملکرد به مراتب بهتری را نسبت به محیط اسیدی دارا می باشد. از طرف دیگر زمانیکه میزان اکسید کننده در پایین ترین سطح خود قرار می گیرد، اثرات افزایش pH به مراتب

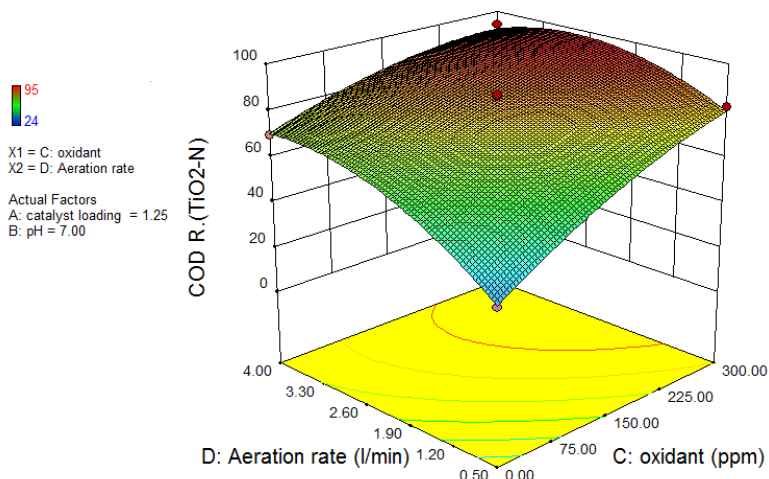
بیشتر از زمانی است که میزان اکسید کننده در بالاترین سطح خود قرار دارد. بعبارت دیگر، زمانیکه غلظت اکسید کننده در سطح پایین خود قرار دارد با افزایش pH، راندمان حذف کاهش می یابد.



شکل ۱۲- نمودار سه بعدی تغییر پارامترهای غلظت اکسید کننده و pH در مقدار کاتالیست و شدت هوادهی متوسط

۳-۲-۴-۵- اثر متقابل بین غلظت اکسیدکننده و شدت هوادهی

شکل ۱۳، اثر متقابل بین پارامترهای غلظت اکسیدکننده و شدت هوادهی را نمایش می دهد. با توجه به شکل مشخص است زمانیکه غلظت اکسید کننده و شدت هوادهی در پایین ترین سطح خود قرار دارند، حذف COD پایین ترین حد خود را خواهد داشت و زمانیکه هر دو پارامتر در بالاترین سطح خود قرار دارند میزان حذف COD نیز حداکثر خواهد بود. نکته دیگر با توجه به شکل این است که هر کدام از پارامترها که در پایین ترین سطح خود قرار می گیرند، باعث می شوند که اثر افزایش پارامتر دیگری بصورت خطی و به میزان قابل چشمگیری باعث افزایش در حذف COD گردد و زمانیکه هر کدام از پارامترها در بالاترین سطح خود قرار می گیرند تغییرات حذف COD در اثر افزایش پارامتر دیگر تقریباً ناچیز خواهد بود. در کل می توان به این نتیجه رسید با افزایش غلظت اکسید کننده و شدت هوادهی، رفته رفته اثر تغییرات پارامترها روی متغیر پاسخ کاسته شده و به یک میزان ثابت می رسد.



شکل ۱۳- نمودار سه بعدی تغییر پارامترهای غلظت اکسید کننده و شدت هوادهی در اسیدیته خنثی و میزان کاتالیست متوسط

۳-۲-۵- بهینه سازی

در این مطالعه، بهینه‌سازی در دو حالت مورد بررسی قرار می‌گیرد: (۱) بدون تنظیم مقدار فاکتورها که به آن بهینه‌سازی بدون محدودیت گفته می‌شود و (۲) با تنظیم مقدار فاکتورهای انتخابی که به آن بهینه‌سازی با محدودیت گویند. در بهینه‌سازی بدون تنظیم فاکتور، تمام فاکتورها در محدوده خود قرار گرفته و میزان حذف COD که تابع هدف می‌باشد، در حالت بیشینه قرار می‌گیرد که در جدول ۸ نشان داده شده است. در جدول ۹ نتیجه حاصل از این بهینه‌سازی، برای داده‌های مدل ۹۶ درصد به دست آمده است.

در بهینه‌سازی با تنظیم فاکتورها، فاکتور pH بر روی عدد ۷ تنظیم شده و میزان استفاده از اکسیدکننده کمکی را بر روی کمینه قرار می‌دهیم، همانند حالت قبل، میزان حذف COD در حالت بیشینه قرار می‌گیرد (جدول ۸). نتیجه حاصل از این بهینه‌سازی، برای داده‌های مدل، مقدار ۹۰٪ است (جدول ۹).

جدول ۸. بهینه‌سازی حذف COD توسط نرم‌افزار در دو حالت بدون محدودیت و با محدودیت (Importance = ۳)

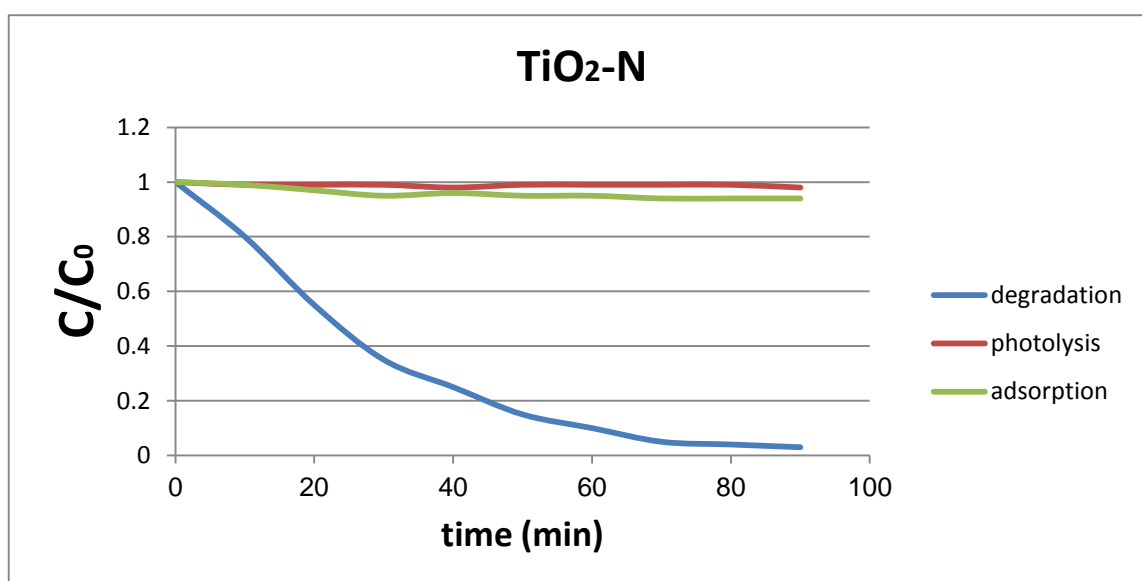
هدف		حد بالا	حد پایین	فاکتور
با محدودیت	بدون محدودیت			
is in range	is in range	۲	۰/۵	A: Catalyst Loading
Is target=7	is in range	۱۰	۴	B: pH
minimize	is in range	۳۰۰	۰	C: $C_{H_2O_2}$
is in range	is in range	۴	۰/۵	D: Air
maximize	maximize	۹۵	۲۴	%COD

جدول ۹. درصد حذف COD در نقطه انتخابی بهینه توسط داده‌های مدل در دو حالت بدون محدودیت و با محدودیت

Catalyst Loading	pH	C _{H2O2}	Air	%COD (model)
۰/۶۴	۶/۷۲	۲۹۶/۰۲	۲/۵۸	۹۶
بدون محدودیت (Desirability = ۱)				
۲/۰۰	۷/۰۰	۰/۰۰	۳/۰۱	۹۰
با محدودیت (Desirability = ۰/۹۵)				

۳-۲-۶- مقایسه سازگارهای جذب، فتولیز، فتوکاتالیستی

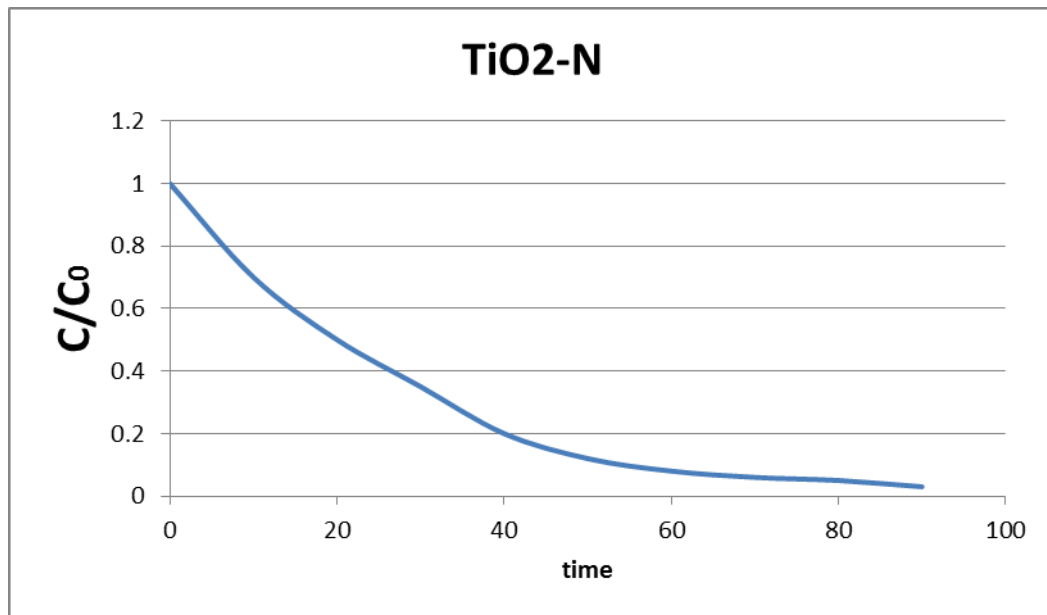
در شکل ۱۴، مقایسه ای بین سازگارهای جذب، فتولیز و فتوکاتالیست (در شرایط بدون محدودیت) ارایه شده است. همانگونه که انتظار می رود، سازگارهای جذب و فتولیز در مقایسه با سازگار فتوکاتالیست، تاثیر بسیار ناچیزی در بازدهی حذف COD داشته و قابل صرف نظر کردن است.



شکل ۱۴- نمودار مقایسه سازگارهای جذب، فتولیز و فتوکاتالیست

۳-۲-۷- حذف فنل موجود در پساب

نمودار شکل ۱۵، حذف فنل موجود در پساب نمونه را در مدت زمان انجام آزمایش توسط فرآیند فتوکاتالیستی در شرایط بهینه بدون محدودیت، ۹۷ درصد نشان می دهد.



شکل ۱۵- نمودار حذف فنل موجود در پساب نمونه

۳-۲-۸- حذف سولفید موجود در پساب

درصد حذف سولفید موجود در پساب نمونه در این تحقیق، در مدت زمان ۹۰ دقیقه، در شرایط دارای مقدار میانی حدود تعیین شده برای فاکتورها، ۶/۱۹ درصد گزارش شده که این نشان می دهد فرآیند فتوکاتالیستی تاثیر ناچیزی بر حذف سولفید موجود در پساب نمونه دارد. البته اگر فرض شود همین درصد ناچیز حذف نیز توسط فرآیند جذب رخ داده باشد، آنگاه این نتیجه حاصل می شود که فرآیند فتوکاتالیستی در حذف ترکیبات معدنی مانند سولفید، کارایی چندانی ندارد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از روش فتوکاتالیستی، پساب اسپنت کاستیک یکی از واحدهای الفین صنایع پتروشیمی تصفیه گردید. برای این منظور از فتوکاتالیست سنتزی دی اکسید تیتانیم دوپ شده با نیتروژن به صورت تعلیقی در یک فتوراکتور دوجداره استفاده شده و درصد کاهش (حذف) COD در کنار حذف فنل و سولفید موجود در پساب نمونه اندازه گیری گردید. آنگاه نتایج آزمایشگاهی، با نتایج مدل طراحی آزمایش باکس- بنکن مقایسه گردید که نشان از تطابق خوب بین آنها دارد. بررسی تأثیر پارامترهای مقدار اکسیدکننده، نرخ هوادهی، pH و مقدار کاتالیست بارگذاری شده به تنهایی، بر مقدار حذف COD نشان می دهد همه عوامل به غیر از pH دارای اثر مثبت در مدل هستند. یعنی اگر اثرات متقابل را در نظر نگیریم، با افزایش هر کدام از عوامل (به جز pH) راندمان حذف، افزایش خواهد یافت. همچنین اثر متقابل بین میزان هوادهی و غلظت فتوکاتالیست وجود ندارد. نتایج همچنین نشان داد سازگارهای جذب و فتولیز در مقایسه با سازگار فتوکاتالیست، تاثیر بسیار ناچیزی در بازدهی حذف COD داشته و قابل صرف نظر کردن است. همچنین روش فتوکاتالیستی توانایی قابل قبولی در حذف فنل موجود در پساب نمونه دارد، در صورتیکه در کاهش سولفید محلول پساب، ناکارآمد است.

۵- مراجع

- [1] M. De Graaff, M.F. Bijmans, B. Abbas, G.-J. Euverink, G. Muyzer, et al, *Bioresource Technology*, **102** (2011)7257.
- [2] B. Kumfer, C. Felch, and C. Maugans, *National Petroleum Refiner's Association Conference, Phoenix, AZ*, (2010).
- [3] T.M.S. Carlos and C. Maugans, *NPRA Conference, San Antonio, TX*, (2000).
- [4] S.-H. Sheu and H.-S. Weng, *Water Research*, **35**(2001),2017.
- [5] N. Rodriguez, H.K. Hansen, P. Nuñez, and J. Guzman, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*,**43**(2008) 952.
- [6] P. Nunez, H.K. Hansen, N. Rodriguez, J. Guzman, and C. Gutierrez, *Separation Science and Technology*, **44**(2009)2223
- [7] Z. Yu, D. Sun, C. Li, P. Shi, X. Duan, et al, *Journal of Environmental Sciences (China)*, **16** (2003) 272.
- [8] A. Hawari, H. Ramadan, I. Abu-Reesh, and M. Ouederni, *Journal of Environmental Management*. **151**, (2015) 105.
- [9] S.S. Abdulah, M.A. Hassan, Z.Z. Noor, and A. Aris, *National Postgraduate Conference (NPC)*, (2011).
- [10] C. Chen, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **35** (2013)244.
- [11] M. Alaiezadeh, *The 1st International Conference Oil, Gas, Petrochemical and Power Plant*(2015).
- [12] Asahi, R., Morikava, T., Ohwak, T., Aoki, K., Taga, Y, *Chemical Science*, **35** (2001)5528.
- [13] Morikava, T., et al. R&D review of Toyota CRDL,**40**(2000)17.
- [14] Valentin, C.D., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M.C., Giamello, E., *Chemical Physics*,**339**(2007) 44.
- [15] Irokawa, Y., Morikawa, T., Aoki, K., Kosaka, S., Ohwaki, T., Taga, Y., *Chem.Phys*,**8**(2006)1116
- [16] [16] لادن زمان، رامین یوسفی، محمد نیایی فر، مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، دوره ۱۰، شماره ۳۶، ۱۳۹۴
- [17] [17] بهار خدادادی، مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، دوره ۸، شماره ۲۷، ۱۳۹۲
- [18] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*. 6th ed., John Wiley & Sons(2012).
- [19] S. Haykin, *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. 4th ed., Prentice Hall PT,(2008).
- [20] Khalilzadeh, A. Fatemi, S., *Journal of Clean Technology Environment Policy*, **16**,(2014)629

-
- [21] Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76**(2001)1209.
- [22] 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(2005).
- [23] U.I. Gaya and A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, **9**(2008)12
- [24] Nelofer, R., et al., *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, **39** (2012)243.

