

بررسی تصفیه فتوکاتالیستی پساب اسپنت کاستیک صنایع پتروشیمی با استفاده از روش‌های طراحی آزمایش و شبکه عصبی مصنوعی

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

۱. دانشکده مهندسی شیمی نفت گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۸ دی ۹۵ دریافت پس از اصلاح: ۲۲ اسفند ۹۵ پذیرش نهایی: ۳۰ فروردین ۹۶	در این مطالعه، از روش فتوکاتالیستی برای تصفیه پساب اسپنت کاستیک (Spent Caustic) واحدهای الفین صنایع پتروشیمی که یکی از پساب‌های صنعتی با (TDS) بالا است، استفاده شده است. برای این منظور با استفاده از فتوکاتالیست تجاری اکسید روی به کار گرفته شده در یک فتوراکتور دوجداره و اندازه‌گیری پارامتر اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، درصد کاهش این پارامتر در فرآیند فتوکاتالیستی به کمک روش طراحی آزمایش باکس-بنکن و شبکه عصبی مصنوعی، مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به محاسبات صورت گرفته می‌توان نتیجه گرفت که شبکه عصبی مصنوعی، روش مناسبتری نسبت به طراحی آزمایش در مدلسازی و پیش‌بینی مقدار حذف COD بوده است. این نتایج نشان داد که افزایش غلظت فتوکاتالیست در حالت pH خنثی، تا مقدار بهینه ۱/۸ گرم بر لیتر در شرایط بدون محدودیت و ۲ گرم بر لیتر در شرایط با محدودیت، موجب افزایش حذف COD به ترتیب به میزان ۷۹ و ۶۸ درصد گردید.
کلمات کلیدی: تصفیه پساب فتوکاتالیستی اسپنت کاستیک (کاستیک دورریز) اکسید روی شبکه عصبی مصنوعی طراحی آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی	

* عهده دار مکاتبات

ahaghighi@semnan.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

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 فرآیند 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 فوتوکاتالیستی 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 فرآیند برای تصفیه در مقیاس صنعتی دارد [۲]. تا کنون تحقیقات متعددی روی تصفیه پساب اسپنت کاستیک انجام شده است.

مارا 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 و همکاران در

سال ۲۰۰۱ با استفاده از فرآیند 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 به ۷۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و کاهش سولفید از ۱۹۰۰۰ به ۱۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را دارد. همچنین اضافه نمودن فرآیند فنتون به توالی فوق، باعث کاهش بیشتر COD و رساندن تا حدود ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر COD می‌شود [۴]. رودریگز و همکاران در سال ۲۰۰۸، تصفیه پساب کاستیک را با استفاده از فرآیند 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]. نویزا و همکاران در سال ۲۰۰۹، با تصفیه پساب کاستیک با استفاده از فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی، حذف ۹۳ درصدی COD را موفق شدند [۶]. یوز و همکاران در سال ۲۰۰۴، با تصفیه پساب کاستیک با استفاده از فرآیند تلفیقی UV/H₂O₂ در کنار UV/H₂O₂/O₃، حذف ۶۸ درصدی COD را در فرآیند UV/H₂O₂/O₃ گزارش نمودند. همچنین در این تحقیق، فرآیند UV/H₂O₂ راندمانی معادل ۴۴ درصد در حذف COD را به همراه داشت [۷]. هواری و همکاران در سال ۲۰۱۵، تصفیه پساب کاستیک را در فرآیندهای 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 و مصرف ۱۹ میلی‌مولار بر لیتر آب اکسیژنه گزارش شد [۸]. عبدالله و همکاران در سال ۲۰۱۱ تصفیه پساب سنتزی اسپنت کاستیک را با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوفنتون بررسی نمودند. آنان در شرایط بهینه، درصد حذف COD را ۹۲ و درصد کاهش سولفید را ۹۸ درصد گزارش نمودند [۹]. چن 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 را برای روش کاتالیستی گزارش نمودند [۱۰]. اعلایی‌زاده 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 فرآیند (۹۱ درصد) در زمان موثر ۱۰۵ دقیقه، رقیق‌سازی با نسبت ۲ حجم پساب و ۱ حجم آب، اسیدیته برابر با ۹، چگالی

جدول (۱) مشخصات پساب مورد استفاده به عنوان خوراک راکتور

پارامتر	COD	BOD	Phenol	TDS	Sulphide
مقدار [ppm]	۱۲۸۰	۶۱۵	۴/۷	۸۹۰۰۰	۷/۸

داخلی که هماهنگ با هم برای حل مسائل مخصوص کار می‌کنند تشکیل شده‌اند. شبکه‌های عصبی مصنوعی با پردازش روی داده‌های تجربی، دانش یا قانون نهفته در ورای داده‌ها را به ساختار شبکه منتقل می‌کنند که به این عمل یادگیری می‌گویند. اصولاً توانایی یادگیری، مهمترین ویژگی یک سیستم هوشمند است. سیستمی که بتواند یاد بگیرد، منعطف‌تر است و ساده‌تر برنامه‌ریزی می‌شود، بنابراین بهتر می‌تواند در مورد مسایل و معادلات جدید پاسخگو باشد. روش‌های الگوریتمیک برای پیاده‌سازی این ویژگی‌ها در ماشین‌ها مناسب نمی‌باشند، در نتیجه می‌بایست روش‌ها مبتنی بر همان مدل‌های بیولوژیکی باشد. در این شبکه‌ها به کمک دانش برنامه نویسی، ساختار داده‌ای طراحی می‌شود که می‌تواند همانند نورون عمل کند که به این ساختار داده، گره گفته می‌شود. سپس با ایجاد شبکه‌ای بین این گره‌ها و اعمال یک الگوریتم آموزشی به آن، شبکه را آموزش می‌دهند [۱۳].

۲- آزمایش‌ها

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 ۷/۳ می‌باشد.

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)، فتوکاتالیست نانو اکسید روی تجاری تهیه شده از شرکت نانو مواد ایرانیان (شرکت سازنده سیگما آلد ریچ).

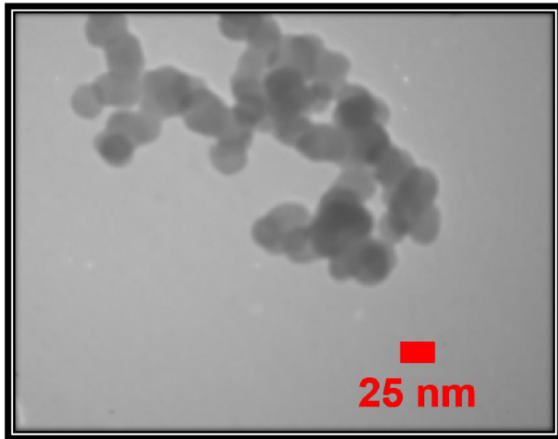
جریان ۶۲/۸ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع و ۱/۳۲ گرم بر لیتر ماده $FeSO_4$ انجام گرفت [۱۱].

در این تحقیق از فتوکاتالیست نانو اکسید روی استفاده شده است. بزرگترین مزیت اکسید روی نسبت به دی اکسید تیتانیم آن است که با شکاف نواری و مکانیزم تخریب فتوکاتالیستی مشابه، درصد بیشتری از طیف خورشیدی را می‌تواند جذب کند. در سالهای اخیر این ماده به دلیل غیر سمی بودن، پایداری بیشتر و همچنین مکانهای فعال بیشتر، مورد توجه قرار گرفته است.

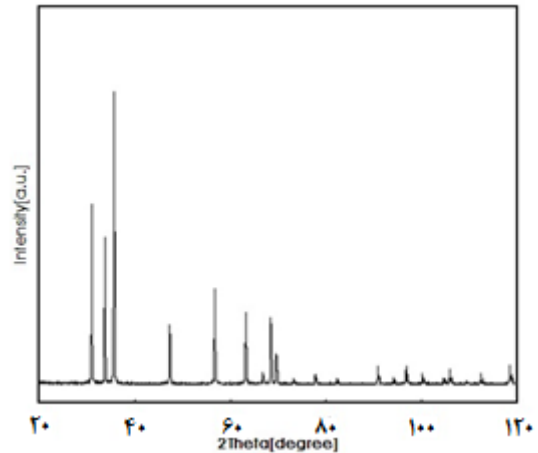
در سیستم‌های فتوکاتالیستی، پارامترهای متعددی همچون دما، pH، مقدار کاتالیست و ... بر راندمان فرآیند تخریب فتوکاتالیستی اثر می‌گذارند. معمولاً وجود این عوامل مختلف جهت بررسی واکنش‌های فتوکاتالیستی، منجر به افزایش تعداد آزمایش‌ها و صرف هزینه گزاف و زمان طولانی می‌گردد. لذا به منظور بررسی تاثیر این عوامل بر راندمان فرآیند 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 [۱۲].

RSM 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 تاثیر قرار داده است، می‌باشد. RSM 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 نهائی رسیدن به نقطه بهینه پاسخ است.

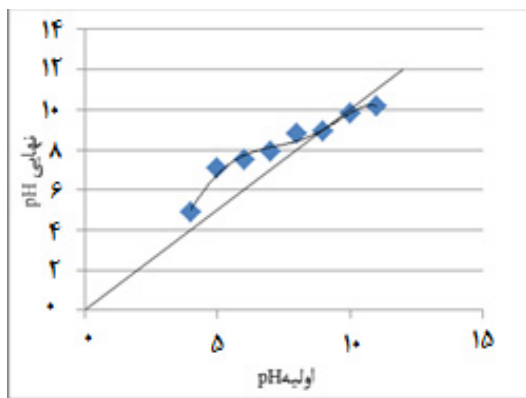
مطالعات نشان می‌دهد که تاکنون جهت حذف یا کاهش COD پساب اسپنت کاستیک، از مدل‌سازی شبکه عصبی مصنوعی استفاده نشده است. شبکه‌های عصبی مصنوعی الگویی برای پردازش اطلاعات هستند که با تقلید از شبکه‌های عصبی بیولوژیکی مثل مغز انسان ساخته شده‌اند. عنصر کلیدی این الگو، ساختار جدید سیستم پردازش اطلاعات آن می‌باشد و از تعداد زیادی عناصر (نورون) با ارتباطات قوی



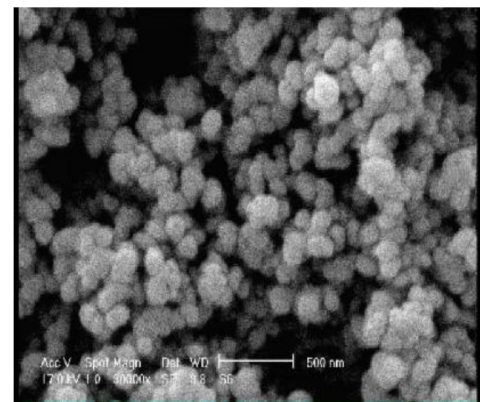
شکل (۳) تصویر TEM فتوکاتالیست اکسید روی تجاری



شکل (۱) نمودار XRD فتوکاتالیست اکسید روی تجاری



شکل (۴) نمودار تعیین pH_{pzc} فتوکاتالیست اکسید روی تجاری



شکل (۲) تصویر SEM فتوکاتالیست اکسید روی تجاری

۲-۱- مشخصات فتوکاتالیست

فتوکاتالیست استفاده شده در این تحقیق، اکسید روی تجاری میله ای است که به صورت پودری سفیدرنگ با خلوص ۹۹٪ است. ترکیب فازی آن ورتزایت هگزاگونال با شماره استاندارد (JCPDS No.36-1451) است و چگالی آن 6.0 g/cm^3 می باشد. سطح ویژه BET این فتوکاتالیست $60 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه متوسط ذرات آن 30 nm است. کاهش وزن کاتالیست در هنگام خشک کردن 37% درصد و کاهش وزن در هنگام سوختن 96% درصد است. مشخصات بلوری این فتوکاتالیست در شکل های ۱ تا ۳ ارائه شده است.

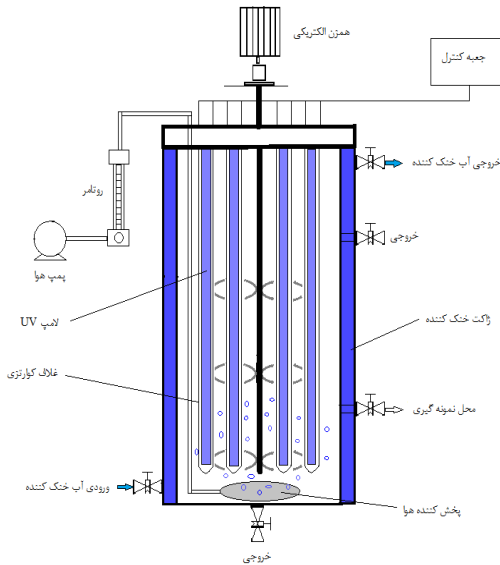
۲-۲- آزمون تعیین pH_{pzc} فتوکاتالیست

با توجه با شکل ۴، مقدار pH نقطه بار صفر فتوکاتالیست به کار رفته در این مطالعه با استفاده از روش آزمایشگاهی ذکر شده برابر با $8/6$ تعیین گردید [۱۴].

۲-۳- مشخصات فتو راکتور

در این تحقیق، تمامی واکنش های اکسیداسیونی در یک فتوراکتور دوجداره همزن دار و به صورت ناپیوسته در شرایط

اتمسفریک انجام شد. فتوکاتالیست مربوطه نیز در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی به صورت پراکنده در محلول (محلول دوغابی) استفاده شد. راکتور دوغابی، استوانه ای دوجداره از جنس استیل ضدزنگ 304 می باشد. در این راکتور، تعداد هشت عدد لامپ 16 واتی UV-C تهیه شده از شرکت فیلیپس هلند، به وسیله هشت عدد غلاف شیشه ای از جنس کوارتز مورد استفاده قرار گرفت. در واقع برای جانمایی لامپ ها در درون فتو راکتور، لوله هایی با اندازه 45×2 سانتیمتر از جنس کوارتز به صورت عمودی در محل های مورد نظر، استفاده گردید. فاصله لامپ ها 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 شیشه های کوارتز پس از نصب در راکتور، از واشر وایتون استفاده شد. به جهت اختلاط در محلول واکنش، از یک همزن پره ای با سه پره پارویی که توسط یک الکتروموتور 12 ولتی DC روی دور 200 دور در دقیقه تنظیم شده بود استفاده شده است. اکسیژن محلول مورد نیاز به



شکل (۵) نمای کلی فتوراکتور آزمایشگاهی

جدول (۲) دامنه و سطوح فاکتورهای انتخابی

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

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

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

در این طراحی با توجه به شرایط عملیاتی انتخاب شده، تعداد ۳۰ آزمایش با شش نقطه تکراری پدیدار می گردد. هدف طراحی آزمایش در پژوهش حاضر، بهینه سازی فرآیند حذف COD پساب نمونه می باشد. در جدول ۲ دامنه و سطوح انتخابی فاکتورهای انتخابی جمع آوری شده است.

شبکه عصبی این تحقیق، شامل لایه ورودی، لایه پنهان لایه خروجی است. ساختار شبکه در شکل ۶ ارائه شده است.

وسيله هوادهی به کمک یک کمپرسور شرکت Heila با ظرفیت ۳۵ لیتر بر دقیقه تأمین و پس از اندازه گیری توسط یک روماتر، به وسیله یک اسپارژر آکواریومی حلقوی به منظور ایجاد حباب های کوچک تر و توزیع مناسب هوا در سیستم، تزریق شد. فتو راکتور مجهز به ژاکت آب خنک کننده جهت کنترل دما می باشد. محدوده دمایی ثبت شده در تمامی مراحل آزمایشها بین ۲۶ تا ۲۷°C است که نشان دهنده همدا بودن شرایط واکنش می باشد. شماتیک این فتو راکتور در شکل ۵ نمایش داده شده است.

۲-۴- 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)، در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه از محتویات داخل راکتور به میزان ۲ میلی لیتر برداشته شده و COD آن تعیین گردید. برای این منظور از روش آزمایشگاهی شماره ۵۲۲۰ استاندارد APHA، استفاده می شود. برای اندازه گیری میزان فنل موجود در پساب نمونه نیز از روش استاندارد APHA شماره D-۵۵۳۰ استفاده می کنیم. همچنین جهت تعیین میزان سولفید محلول درون پساب، از روش شیمیایی متیلن بلو استفاده می شود [۱۵].

در این تحقیق، 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 (لحظه روشن شدن لامپها) و در زمان نمونه گیری از فتوراکتور در دقیقه ۹۰ هستند [۱۶].

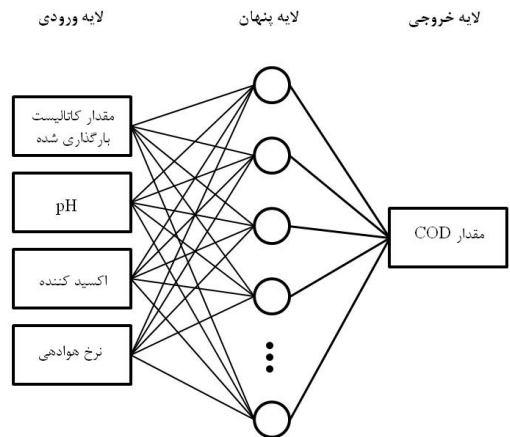
$$Degradation\ efficiency\ (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

۲-۵- طراحی آزمایش و شبکه عصبی مصنوعی

به منظور تعیین فاکتورهای اصلی فرآیند فتوکاتالیستی، با استفاده از فتوکاتالیست اکسید روی تجاری و نرم افزار 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

جدول (۳) داده‌های طراحی آزمایش و شبکه عصبی به همراه مقادیر حقیقی و پیش‌بینی شده پاسخ

ردیف	مقدار کاتالیست [g/l]	pH	اکسید کننده [mmol]	نرخ هوادهی [l/min]	مقدار COD (%)		
					آزمایشگاهی	طراحی	شبکه عصبی
۱	۱/۲۵	۷	۱۵۰	۲/۲۵	۷۸	۷۳	۷۷
۲	۱/۲۵	۷	۳۰۰	۰/۵	۳۱	۳۲	۳۲
۳	۲	۱۰	۱۵۰	۲/۲۵	۶۵	۶۲	۶۵
۴	۱/۲۵	۷	۱۵۰	۲/۲۵	۷۱	۷۳	۷۷
۵	۲	۷	۳۰۰	۲/۲۵	۷۶	۶۸	۷۶
۶	۰/۵	۱۰	۱۵۰	۲/۲۵	۱۴	۱۶	۱۳
۷	۱/۲۵	۱۰	۰	۲/۲۵	۲۰	۱۱	۲۰
۸	۰/۵	۷	۱۵۰	۰/۵	۲۲	۲۱	۲۲
۹	۱/۲۵	۷	۳۰۰	۴	۷۷	۷۹	۷۹
۱۰	۰/۵	۷	۰	۲/۲۵	۱۱	۲۱	۱۳
۱۱	۱/۲۵	۴	۱۵۰	۰/۵	۱۸	۲۲	۱۸
۱۲	۲	۷	۱۵۰	۰/۵	۶۱	۵۰	۶۱
۱۳	۱/۲۵	۷	۰	۰/۵	۵۳	۴۱	۵۲
۱۴	۱/۲۵	۷	۰	۴	۴۳	۳۲	۴۲
۱۵	۱/۲۵	۷	۱۵۰	۲/۲۵	۷۶	۷۳	۷۷
۱۶	۱/۲۵	۷	۱۵۰	۲/۲۵	۸۰	۷۳	۷۷
۱۷	۲	۷	۰	۲/۲۵	۶۲	۶۸	۶۴
۱۸	۰/۵	۷	۱۵۰	۴	۵۱	۴۰	۵۱
۱۹	۱/۲۵	۱۰	۳۰۰	۲/۲۵	۷۷	۶۹	۷۶
۲۰	۱/۲۵	۴	۰	۲/۲۵	۶۵	۶۱	۶۵
۲۱	۰/۵	۴	۱۵۰	۲/۲۵	۵۱	۴۴	۵۱
۲۲	۱/۲۵	۴	۳۰۰	۲/۲۵	۴۴	۴۱	۴۴
۲۳	۱/۲۵	۱۰	۱۵۰	۰/۵	۳۲	۳۲	۳۳
۲۴	۰/۵	۷	۳۰۰	۲/۲۵	۶۷	۵۹	۵۸
۲۵	۱/۲۵	۱۰	۱۵۰	۴	۳۳	۳۱	۳۴
۲۶	۱/۲۵	۴	۱۵۰	۴	۶۳	۶۱	۶۳
۲۷	۲	۷	۱۵۰	۴	۶۸	۶۸	۶۷
۲۸	۱/۲۵	۷	۱۵۰	۲/۲۵	۷۲	۷۳	۷۷
۲۹	۲	۴	۱۵۰	۲/۲۵	۶۲	۵۴	۶۱
۳۰	۱/۲۵	۷	۱۵۰	۲/۲۵	۸۲	۷۳	۷۷



شکل (۶) ساختار شبکه عصبی طراحی شده

درمبحث طراحی شبکه عصبی مصنوعی، از روابط ۳ تا ۶ جهت تعیین ضریب همبستگی تعدیل شده^۱، خطای متوسط مطلق یا MAE^۲، انحراف متوسط مطلق یا AAD^۳ و خطای میانگین مجذور مربعات یا RMSE^۴ استفاده می شود. در این روابط K تعداد متغیرهای ورودی، n تعداد داده ها و X_{ip} و X_{im} به ترتیب مقادیر پیش بینی شده و حاصل از مدل برای متغیر پاسخ می باشند. در این تحقیق از نرم افزار MATLAB جهت مدل سازی استفاده شده است [۱۷].

$$R_{adj}^2 = 1 - \left[(1 - R^2) \frac{n - 1}{n - K - 1} \right] \quad (۳)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{im} - X_{ip})^2}{n}} \quad (۴)$$

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |X_{im} - X_{ip}|}{n} \quad (۵)$$

$$AAD = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n (|X_{im} - X_{ip}| / X_{im})}{n} \right\} \times 100 \quad (۶)$$

۳- نتایج و بحث

مدلسازی هر دو روش طراحی آزمایش و شبکه عصبی مصنوعی، نشان از معتبر بودن نتایج حاصل از آن می باشد که در ذیل تشریح می گردد. نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها در شرایط مختلف در حالت‌های تجربی و مدل (طراحی آزمایش و شبکه عصبی مصنوعی) در جدول ۳ ارائه شده است.

۳-۱-۱-۱-۳ مدل سازی طراحی آزمایش

خروجی حاصل از مدل سازی با نرم افزار طراحی آزمایش Design Expert، به صورت آنالیز واریانس و نمودارهای تشخیصی قابل بررسی است.

۳-۱-۱-۱-۳ 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. پارامترهای گذشته در معادله ۷ و پارامترهای واقعی در معادله ۸ ارائه شده‌اند.

1 Adjusted R²
 2 Mean Absolute Error
 3 Absolute Average Deviation
 4 Root Mean Squared Error

جدول (۴) نتایج آنالیز واریانس

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۳۴۰۵/۶۷	۱۴	۹۵۷/۵۵	۱۹/۰۹	<۰/۰۰۰۱ (قابل قبول)
میزان کاتالیست A-	۲۶۴۰/۳۳	۱	۲۶۴۰/۳۳	۵۲/۶۳	<۰/۰۰۰۱
B- pH	۳۲۰/۳۳	۱	۳۲۰/۳۳	۶/۳۹	۰/۰۲۳۲
C- C _{H2O2}	۱۱۶۰/۳۳	۱	۱۱۶۰/۳۳	۲۳/۱۳	۰/۰۰۰۲
D- Air	۱۱۶۰/۳۳	۱	۱۱۶۰/۳۳	۲۳/۱۳	۰/۰۰۰۲
AB	۴۰۰/۰۰	۱	۴۰۰/۰۰	۷/۹۷	۰/۰۱۲۸
AC	۴۴۱/۰۰	۱	۴۴۱/۰۰	۸/۷۹	۰/۰۰۹۶
AD	۱۲۱/۰۰	۱	۱۲۱/۰۰	۲/۴۱	۰/۱۴۱۳
BC	۱۵۲۱/۰۰	۱	۱۵۲۱/۰۰	۳۰/۳۲	<۰/۰۰۰۱
BD	۴۸۴/۰۰	۱	۴۸۴/۰۰	۹/۶۵	۰/۰۰۷۲
CD	۷۸۴/۰۰	۱	۷۸۴/۰۰	۱۵/۶۳	۰/۰۰۱۳
A ²	۷۶۸/۰۵	۱	۷۶۸/۰۵	۱۵/۳۱	۰/۰۰۱۴
B ²	۲۴۳۲/۱۹	۱	۲۴۳۲/۱۹	۴۸/۴۸	<۰/۰۰۰۱
C ²	۵۰۵/۱۹	۱	۵۰۵/۱۹	۱۰/۰۷	۰/۰۰۶۳
D ²	۲۱۸۰/۷۶	۱	۲۱۸۰/۷۶	۴۳/۴۷	<۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۷۵۲/۵۰	۱۵	۵۰/۱۷	-	-
نقص برازش	۶۵۷/۰۰	۱۰	۶۵۷/۰۰	۳/۴۴	۰/۰۹۲۵ (غیر قابل قبول)
خطای خالص	۹۵/۵۰	۵	۱۹/۱۰	-	-

Adequate Precision=13/810, PRESS=3921/84, R²= 0/9469, Adjusted R²= 0/8972, Pred R²= 0/7230

۳-۱-۳- نمودار بررسی اثر تقابل پارامترهای مقدار فتوکاتالیست و pH

اثر تقابل پارامترهای مورد مطالعه بر میزان حذف، با کمک نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی و نمودارهای خطوط هم‌تراز (کانتور) مربوطه بررسی می‌شود. در این مطالعه، اثر متقابل مقدار فتوکاتالیست و pH در سطوح مختلف مقدار اکسیدکننده کمکی بررسی می‌شود.

شکل ۹ و شکل خطوط هم‌تراز ۱۰، برهم‌کنش موثر بین pH اولیه محلول و میزان کاتالیست بارگیری شده در فرآیند را در سه سطح متفاوت فاکتور میزان اکسیدکننده کمکی و سطح میانی فاکتور شدت هوادهی نشان می‌دهند. 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

$$R = 72.50 + 14.17A - 5.17B + 9.50C + 9.50D + 9.00AB - 9.50AC + 19.50BC - 10.00BD + 14.00CD - 10.08A^2 - 18.33B^2 - 8.58C^2 - 17.83D^2 \quad (۷)$$

$$R = 73.9902 + 48.3704C_{cat} + 19.5820pH - 0.1400C_{H2O2} + 36.9660Q + 4.0000C_{cat}pH - 0.08444C_{cat}C_{H2O2} + 0.0433pHC_{H2O2} - 1.9048pHQ + 0.0533C_{H2O2}Q - 17.9259C_{cat}^2 - 2.0370pH^2 - 3.8147 \times 10^{-4}C_{H2O2}^2 - 5.8231Q^2 \quad (۸)$$

همان‌طور که از جدول ۴ مشاهده می‌شود، مدل به دست آمده از لحاظ آماری معتبر است. این امر را می‌توان از مقادیر p-value هایی که کمتر از ۰/۰۵ هستند به خوبی استنباط نمود.

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

۳-۱-۲- نمودارهای تشخیصی

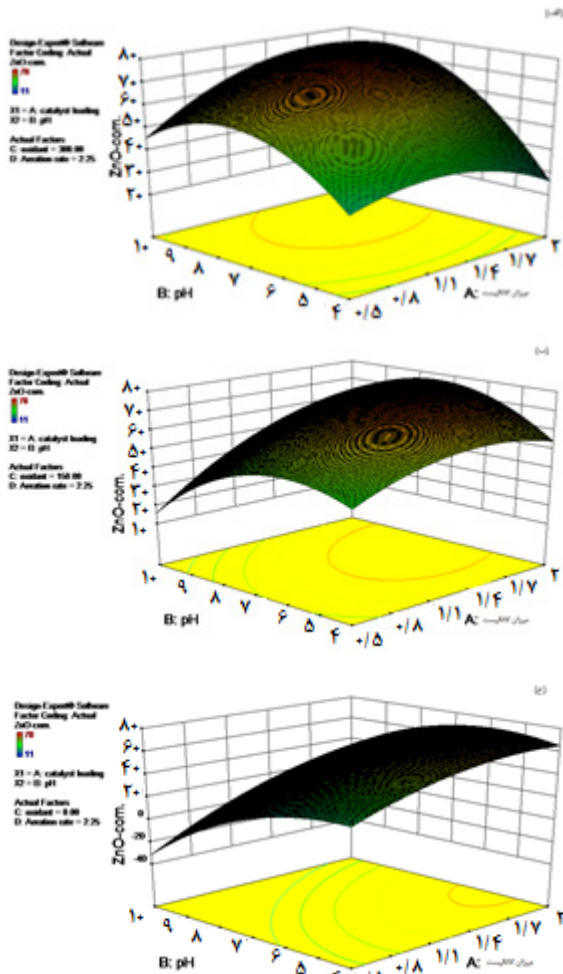
بخش تشخیصی در نرم‌افزار طراحی آزمایش، جهت اطمینان از صحت مدل و رفع ایرادهای آن بررسی می‌شود. در ذیل به تعدادی از این نمودارها اشاره می‌شود.

۳-۱-۲-۱- نمودار داده‌های واقعی و پیش‌بینی شده

شکل ۷ 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.

۳-۱-۲-۲- نمودار کاکس-باکس (Cox-Box)

این نمودار، ابزاری جهت کمک به تشخیص مناسب‌ترین تابع انتقال توانی به منظور اعمال بر پاسخ می‌باشد. در واقع برای تعیین توان مناسب جهت تبدیل مدل، از این نمودار استفاده می‌شود. در اینجا، تبدیل پیشنهادی براساس بهترین ارزش متغیر لامبدا که در نقطه مینیمم منحنی تولید شده توسط لگاریتم مجموع مربعات باقی مانده ها بدست می‌آید، توسط نرم افزار ارائه می‌گردد. پایین‌ترین نقطه در این نمودار، بهترین مقدار لامبدا را که در آن، حداقل مجموع مربعات مانده در مدل تبدیل شده ایجاد می‌شود را نشان می‌دهد. هنگامی که نسبت حداقل به حداقل مقدار پاسخ، بزرگتر از سه باشد، توانایی بیشتری در بهبود مدل با استفاده از تابع توانی، وجود خواهد داشت (شکل ۸).



شکل (۹) نمودار سه بعدی تغییرات پارامترهای مقدار

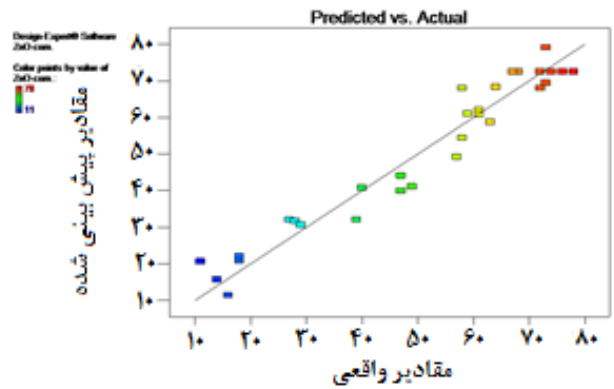
فتوکاتالیست، pH در سطوح مختلف اکسیدکننده کمکی و در مقدار متوسط شدت هوادهی (الف) بیشینه مقدار اکسید کننده کمکی (ب) متوسط مقدار اکسید کننده کمکی (ج) کمینه مقدار اکسید کننده کمکی

۳-۱-۴- نمودار درصد تاثیر هر فاکتور

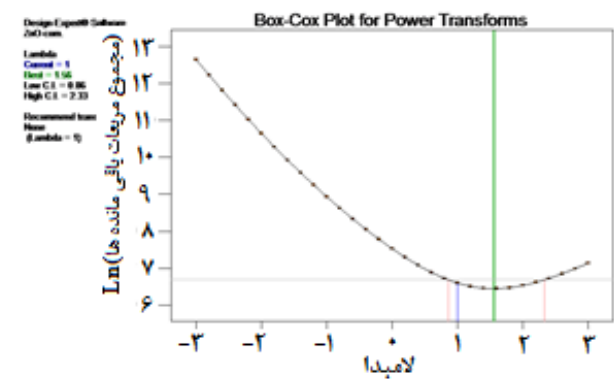
از نمودار شکل ۱۱ به خوبی پیداست که تعداد سه فاکتور دارای اثر مثبت در مدل بوده و فقط فاکتور pH دارای اثر منفی می باشد. یعنی اگر اثرات متقابل را در نظر بگیریم، با افزایش هر کدام از این سه فاکتور (برعکس فاکتور pH)، راندمان افزایش خواهد یافت.

۳-۱-۵- بهینه سازی

در این مطالعه، بهینه سازی در دو حالت مورد بررسی قرار می گیرد: (۱) بدون تنظیم مقدار فاکتورها که به آن بهینه سازی بدون محدودیت گفته می شود و (۲) با تنظیم مقدار فاکتورهای انتخابی که به آن بهینه سازی با محدودیت گویند.

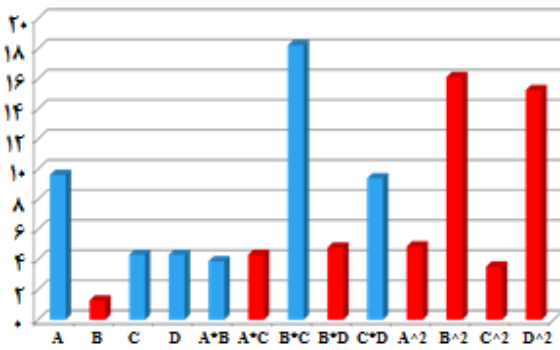


شکل (۷) نمودار داده های واقعی و پیش بینی شده



شکل (۸) نمودار کاکس-باکس

به دلیل بار منفی ایجاد شده روی سطوح فتوکاتالیست، جذب آلاینده کمتر شده و لذا سرعت تخریب کاهش می یابد. یکی از پارامترهایی که نقش اساسی در فرآیندهای فتوکاتالیستی دارد pH است. وجود اکسنده به میزان بالا موجب شده است که میزان حذف در مقدار بالایی حفظ گردد. عموماً فرآیندهای فتوکاتالیستی در pH پایین بازده بالاتری دارند. با توجه به نمودارهای مربوطه، وجود اکسنده در سطح بالا مانع از بروز تاثیر pH های بالا بر فرآیند می شود، یعنی pH و اکسنده دارای اثر تقابل مثبت بر فرآیند هستند. همچنین وقتی اکسنده در سطح پایین خود قرار دارد، با افزایش pH، راندمان حذف کاهش می یابد. در ادامه زمانیکه pH و اکسنده در سطوح میانی خود قرار دارند، اثر تغییرات نسبت به حالت اکسنده در سطح بالا، تغییر پیدا کرده و با افزایش pH ابتدا تا pH=7 افزایش، سپس بازده کاهش می یابد. همچنین وقتی اکسنده در سطح پایین خود قرار دارد، با افزایش pH، راندمان حذف بصورت خطی کاهش می یابد. می توان این نتیجه را گرفت که بهترین عملکرد pH و غلظت فتوکاتالیست زمانی است که غلظت اکسنده و نرخ هوادهی در سطوح میانی خود قرار گرفته اند.



شکل (۱۱) نمودار درصد تاثیر هر فاکتور

جدول (۵) بهینه‌سازی حذف COD توسط نرم‌افزار در دو حالت بدون محدودیت و با محدودیت (Importance = ۳)

هدف	فاکتور		حد بالا	حد پایین	میزان کاتالیست
	با محدودیت	بدون محدودیت			
در بازه	در بازه	۰/۵	۲	۲	A: میزان کاتالیست
۷	در بازه	۴	۱۰	۱۰	B: pH
حداکثر	در بازه	۰	۳۰۰	۳۰۰	C: $C_{H_2O_2}$
در بازه	در بازه	۰/۵	۴	۴	D: Air
حداکثر	حداکثر	۱۱	۷۸	۷۸	%COD

جدول (۶) درصد حذف COD در نقطه انتخابی بهینه توسط داده‌های مدل در دو حالت بدون محدودیت و با محدودیت

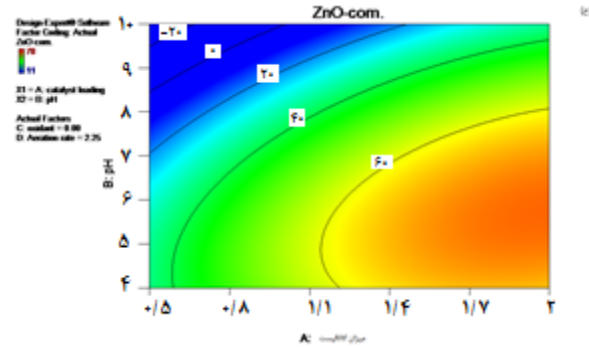
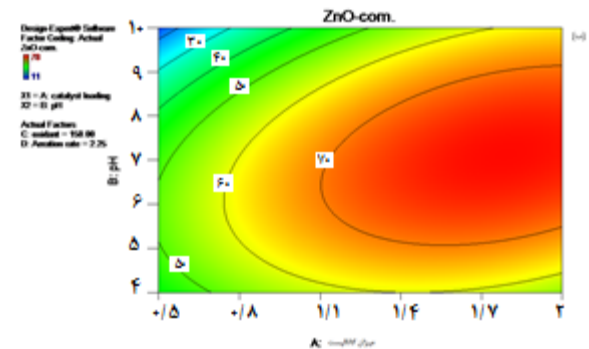
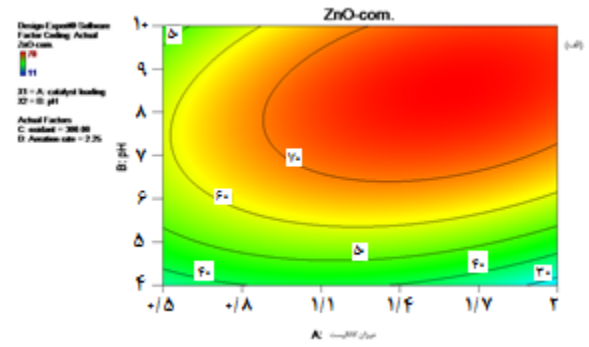
Catalyst Loading	pH	$C_{H_2O_2}$	Air	%COD (model)	
۱/۸۰	۷/۱۷	۱۶۳/۳۶	۲/۵۲	۷۹	بدون محدودیت (Desirability = ۱)
۲/۰۰	۷/۰۰	۰/۰۰	۲/۰۳	۶۸	با محدودیت (Desirability = ۰/۹۵)

فتوکاتالیست

در نمودار شکل ۱۲، مقایسه ای بین سازگارهای جذب، فتولیز و فتوکاتالیست (در شرایط بدون محدودیت) ارائه 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.

۳-۱-۷- حذف فنل موجود در پساب نمونه

نمودار شکل ۱۳، حذف فنل موجود در پساب نمونه را در مدت زمان انجام آزمایش توسط فرآیند فتوکاتالیستی در شرایط بهینه بدون محدودیت، ۷۸ درصد نشان می دهد.

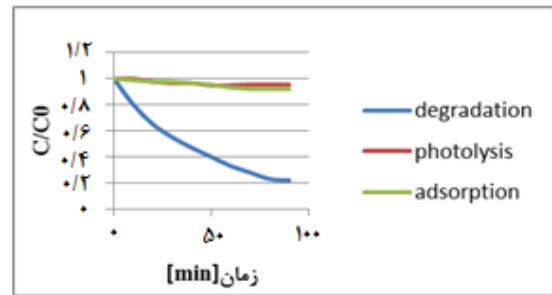


شکل (۱۰) نمودار خطوط هم‌تراز تغییرات پارامترهای مقدار فتوکاتالیست و pH در سطوح مختلف اکسیدکننده کمکی و در مقدار متوسط شدت هوادهی (الف) بیشینه مقدار اکسیدکننده کمکی (ب) متوسط مقدار اکسید کننده کمکی (ج) کمینه مقدار اکسید کننده کمکی

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 ۵ نشان داده شده است. در جدول ۶ نتیجه حاصل از این بهینه‌سازی، برای داده‌های مدل ۷۹ 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 ۵). نتیجه حاصل از این بهینه‌سازی، برای داده‌های مدل مقدار ۶۸ درصد است (جدول ۶).

جدول (۷) پارامترهای آموزش شبکه عصبی

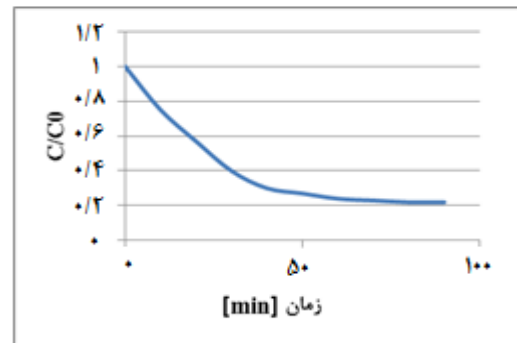
پارامتر	مقدار
تعداد ورودی	۴
تعداد نورون لایه پنهان	۱۰
تعداد خروجی	۱
روش آموزش	Bayesian Regularization
تعداد اپوک	۱۰۰۰
تابع انتقال لایه پنهان	Tansig
تابع انتقال لایه خروجی	Purelin
μ	۰/۰۰۵



شکل (۱۲) نمودار مقایسه سازگارهای جذب، فتولیز و فتوکاتالیست

جدول (۸) متغیرهای مدل شبکه عصبی و بازه آن‌ها

لایه خروجی	لایه ورودی				لایه مخفی
	نرخ هوادهی (l/min)	اکسید کننده (ppm)	pH	مقدار کاتالیست (g/l)	
مقدار حذف COD تجزئی (%)	۰/۵ - ۴	۰ - ۳۰۰	۴ - ۱۰	۰/۵ - ۲	بازه
	۱۱ - ۸۲				



شکل (۱۳) نمودار حذف فنل موجود در پساب نمونه

۳-۱-۸- حذف سولفید موجود در پساب نمونه

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، ۴/۱۲ 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.

شبکه عصبی استفاده شده در این تحقیق، دارای ساختار پرسپترون تک لایه (Single Layer Perceptron) یا (SLP) بوده که بصورت پس خور آموزش داده شده، به گونه ای که لایه ورودی تنها به لایه پنهان و لایه پنهان تنها به لایه خروجی مرتبط می باشد. پارامترهای آموزش و بازه داده های متغیرهای ورودی و خروجی در جدول های ۷ و ۸ نشان داده شده است.

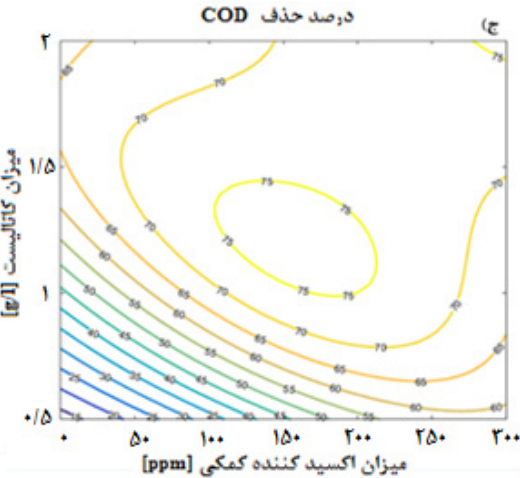
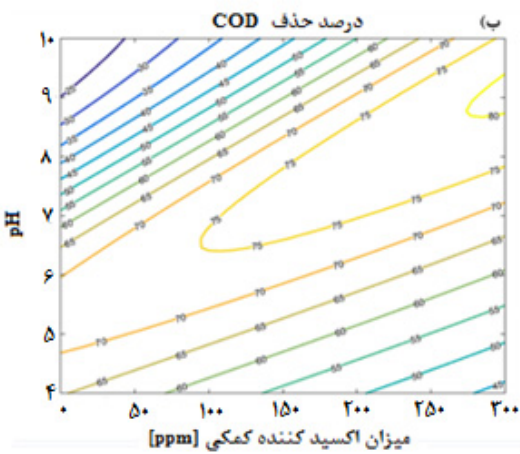
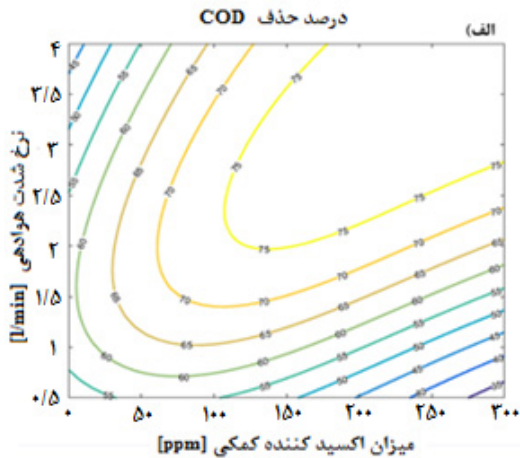
برای انتخاب تعداد نورون‌ها، هر بار ۲ تا ۲۰ نورون، در لایه پنهان در نظر گرفته و شبکه آموزش داده شد؛ سپس RMSE آن محاسبه شد. در شکل ۱۴ مقدار RMSE محاسبه شده برای هر تعداد نورون نشان داده شده است. تعداد نورونی به ازای آن RMSE کمینه شود بهترین ساختار است؛

بنابراین، برای آموزش شبکه از ۱۰ نورون در لایه پنهان استفاده شد. قابل ذکر است که آموزش شبکه برای هر ساختار ۳ مرتبه تکرار شد تا نتایج تصادفی از بین روند.

تعداد دسته داده‌های ورودی و خروجی موجود برای آموزش شبکه ۳۰ عدد است که ۲۴ عدد از داده‌ها برای آموزش و ۶ عدد برای اعتبارسنجی و تست مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از خروجی شبکه عصبی در ستون آخر جدول ۳ نشان داده شده است.

در شکل ۱۵ نمودار داده‌های خروجی آزمایشگاهی برحسب نتایج حاصل شده از شبکه عصبی نشان داده شده است. هرچه 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 $R^2 = ۰/۹۸۶۵$ است، خود نشانه بالا بودن دقت شبکه عصبی طراحی شده است.

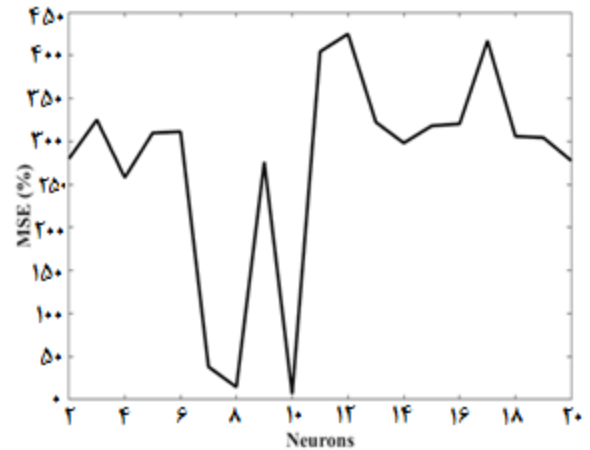
برای بررسی تأثیر پارامترهای در نظر گرفته شده بر مقدار حذف COD، از نمودارهای کانتور دو بُعدی شکل ۱۶ استفاده شده است. در شکل ۱۶ (الف) نمودار مقدار حذف COD بر حسب اکسیدکننده و نرخ هوادهی به ازای مقدار



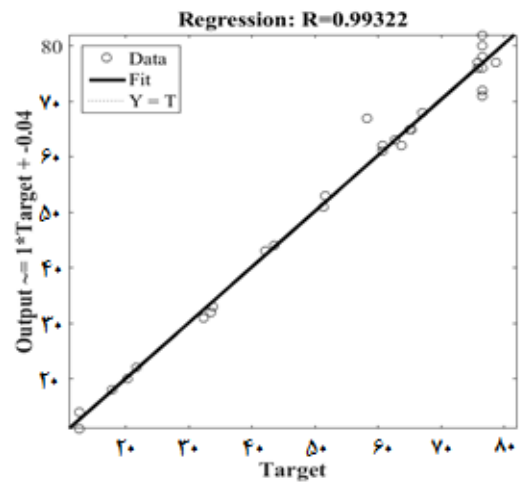
شکل (۱۶) نمودار کانتور دو بُعدی حذف COD بر حسب نتایج حاصل از شبکه عصبی مصنوعی

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

مدل	R^2	Adjusted R^2	RMSE	MAE	AAD
طراحی آزمایش	۰/۹۴۴۹	۰/۹۰۰۱	۰/۴۲۲	۰/۳۹۲	۰/۶۷
شبکه عصبی مصنوعی	۰/۹۸۶۵	۰/۹۷۱۳	۰/۰۶۴	۰/۰۸۱	۰/۲۴



شکل (۱۴) مقدار RMSE بر حسب تعداد نورون در لایه پنهانی



شکل (۱۵) نمودار داده‌های خروجی آزمایشگاهی بر حسب نتایج حاصل از شبکه عصبی مصنوعی

ثابت ۷ و $1/25$ به ترتیب برای pH و کاتالیست بارگذاری شده، نشان داده شده است. همچنین در شکل ۱۶ (ب) مقدار حذف COD بر حسب اکسید کننده و pH به ازای مقدار ثابت $2/25$ و $1/25$ به ترتیب برای نرخ هوادهی و کاتالیست بارگذاری و در شکل ۱۶ (ج) مقدار حذف COD بر حسب اکسید کننده و کاتالیست بارگذاری شده به ازای مقدار ثابت $2/25$ و ۷ برای نرخ هوادهی و pH نشان داده شده است. تفسیر این نمودارها، مشابه نمودارهای مدلسازی طراحی آزمایش می باشد.

۳-۳- مقایسه پارامترهای کیفی هر دو مدلسازی

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

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از روش فتوکاتالیستی، پساب اسپنت کاستیک واحدهای الفین صنایع پتروشیمی تصفیه گردید. برای این منظور از فتوکاتالیست تجاری اکسید روی در یک فتوراکتور دوجداره استفاده شده و درصد کاهش COD در کنار حذف فنل و سولفید موجود در پساب نمونه اندازه گیری گردید. آنگاه نتایج آزمایشگاهی، با مدل های 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 می توان نتیجه گرفت که مدلسازی شبکه عصبی، روش مناسبتری نسبت به مدلسازی طراحی آزمایش جهت پیش بینی مقدار حذف COD بوده است.

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. بررسی اثر متقابل pH و غلظت فتوکاتالیست در مقادیر متفاوت اکسید کننده کمکی نشان می دهد وجود اکسند به میزان بالا موجب شده است که میزان حذف در مقدار بالایی حفظ گردد. همچنین وقتی اکسند در سطح پایین خود قرار دارد، با افزایش pH، شاهد راندمان حذف کاهش می یابد.

نتایج نشان داد سازگارهای جذب و فتولیز در مقایسه با فتوکاتالیست، تأثیر 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.

مراجع

- [4] S.-H. Sheu and H.-S. Weng, (2001) "Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and Fenton reaction", *Water Research*, 35(8), 2017-2021.
- [5] N. Rodriguez, H.K. Hansen, P. Nuñez, and J. Guzman, (2008) "Spent caustic oxidation using electro-generated Fenton's reagent in a batch reactor", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43(8), 952-960.
- [6] P. Nunez, H.K. Hansen, N. Rodriguez, J. Guzman, and C. Gutierrez, (2009) "Electrochemical generation of Fenton's reagent to treat spent caustic wastewater", *Separation Science and Technology*, 44(10), 2223-2233.
- [7] Z. Yu, D. Sun, C. Li, P. Shi, X. Duan, et al., (2003) "UV-catalytic treatment of spent caustic from ethene plant with hydrogen peroxide and ozone oxidation", *Journal of Environmental Sciences (China)*, 16(2), 272-275.
- [8] A. Hawari, H. Ramadan, I. Abu-Reesh, and M. Ouederni, (2015) "A comparative study of the treatment of ethylene plant spent caustic by neutralization and classical and advanced oxidation", *Journal of Environmental Management*, 151, 105-112.
- [9] S.S. Abdulah, M.A. Hassan, Z.Z. Noor, and A. Aris, (2011) "Optimization of photo-Fenton oxidation of sulfidic spent caustic by using response surface methodology" *National Postgraduate Conference (NPC)*, 2011. IEEE.
- [10] C. Chen, (2013) "Wet air oxidation & catalytic wet air oxidation for refinery spent caustics degradation", *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 35(2), 244-250.
- [11] M. Alaiezadeh, (2015) "Spent caustic wastewater treatment with electrical coagulation method", in *The 1st International Conference Oil, Gas, Petrochemical and Power Plant*.
- [12] D.C. Montgomery, (2012) *Design and Analysis of Experiments*. 6th ed., John Wiley & Sons.
- [13] S. Haykin, (2008) *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. 4th ed., Prentice Hall PTR.
- [14] Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C., (2001) "Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 1209-1215.
- [15] (2005) "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.
- [16] U.I. Gaya and A.H. Abdullah, (2008) "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.
- [17] Nelofer, R., et al., (2012) "Comparison of the estimation capabilities of response surface methodology and artificial neural network for optimization of recombinant lipase production by E. coli BL21". *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 39(2), 243-254.
- [1] M. De Graaff, M.F. Bijmans, B. Abbas, G.-J. Euverink, G. Muyzer, et al., (2011) "Biological treatment of refinery spent caustics under halo-alkaline conditions", *Bioresource Technology*, 102(15), 7257-7264.
- [2] B. Kumfer, C. Felch, and C. Maugans. (2010) "Wet air oxidation treatment of spent caustic in petroleum refineries" *National Petroleum Refiner's Association Conference, Phoenix, AZ*.
- [3] T.M.S. Carlos and C. Maugans, (2000) "Wet air oxidation of refinery spent caustic: a refinery case study" *NPRA Conference, San Antonio, TX*.

Investigation of petrochemical industries spent caustic wastewater photocatalytic treatment using DOE & ANN methods

Amin Ahmadpour¹, Ali Haghghi^{1,*}, Narges Fallah²

1. Faculty of Chemical, Gas and Petroleum Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

2. Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT

In this study, photocatalytic treatment was used to treat spent caustic wastewater of olefin petrochemical plants which is one of industrial wastewater with high total dissolved solids (TDS). For this purpose, by using the synthetic photocatalyst of ZNO and measuring the parameter of the chemical oxygen demand (COD), this parameter decrease percentage in the Photocatalyst process has been evaluated by means of Box-Behnken (BBD) design of experiment (DOE) and the artificial neural network (ANN) in a double-cylindrical-shell photo-reactor. According to the implemented calculations, it can be resulted that the artificial neural network is more suitable method than the experimental design in modeling and forecasting the amount of COD removal. Modeling of this research showed that increasing the concentration of photocatalyst in a state of neutral pH, lead to enhance the COD removal till the optimal amount of 1.8 g/L without restrictions and 2 g/L with restrictions in the rate of 79% and 68%, respectively.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: December 28, 2016

Revised in: March 12, 2017

Accepted: April 18, 2017

Key words:

Photocatalytic wastewater treatment

Spent caustic

Zinc oxide

Artificial Neural Network

Design of Experiment

Chemical Oxygen Demand

All right reserved.

* Corresponding author

ahaghghi@semnan.ac.ir
