

Investigation on Efficiency of Response Surface Methodology (RSM) to Optimize Coagulation Process for Arsenic Removal from Water

M. Mirshahi¹, M. Irandost^{2*}

1,2- MSc Student in Agricultural Engineering and Assistant Professor, Department of Water Science and Engineering, Faculty of Engineering, Islamic Azad University of Kerman, Kerman, Iran.

*(Corresponding Author Email: Irandostmo@gmail.com)

Received: 11-08-2021

Revised: 19-11-2021

Accepted: 06-12-2021

Available Online: 19-03-2022

بررسی کاربرد روش رویه پاسخ در بهینه‌سازی فرآیند انعقاد جهت حذف آرسنیک از آب

مجید میرشاهی^۱، محسن ایران‌دوست^{۲*}

۱ و ۲- به‌ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی کشاورزی و استادیار، گروه علوم و مهندسی آب دانشکده فنی-مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی کرمان، کرمان، ایران.

*(نویسنده مسئول، E-Mail: Irandostmo@gmail.com)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۲۰

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۰۸/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۱۵

تاریخ انتشار: ۱۴۰۰/۱۲/۲۸

Abstract

Arsenic is a carcinogenic contaminant, and arsenic-contaminated drinking water is the major source of exposure to this hazardous metal. In recent years, the city of Sirjan has faced the problem of water sources pollution to arsenic and due to the existence of conventional water treatment plants in this city, the results of this study can be an important step to reduce and even eliminate this problem. In this study, the response surface methodology used to investigate the effect of pH (7,8,9), turbidity (<1,5,10,15,20 NTU), initial arsenic concentration (50,100,150,200,250 µg/l) and coagulant dose (5,10,15,20,25,30 mg/l) on the residual arsenic concentration after coagulation and flocculation process using ferric chloride. Synthesis of the tested samples was performed using the effluent of the treatment plant. Based on the results, the variables under study follow a quadratic model. The predicted quadratic model for the behavior of the parameters fits the results well. Investigation of the interaction effects of variables showed that the concentration of residual arsenic is greatly affected by pH so that by increasing it in the study area, the concentration of arsenic output also increases. This negative effect of increasing pH can be partially compensated by increasing turbidity. According to the coefficients of factors in this model, linear and square effects of pH, the interaction of pH and turbidity, and the linear effect of coagulant dose had the greatest effect on residual arsenic concentration. Taking into consideration of operation conditions, at pH=8, turbidity=5 NTU, using 20mg/l coagulant, reduced arsenic concentration from 150 µg/l to 3.84 µg/l.

Keywords: Arsenic, coagulation-flocculation, Response Surface Methodology.

چکیده

آرسنیک آلاینده‌ای سرطان‌زا و آب آشامیدنی آلوده به آرسنیک منبع اصلی در معرض قرارگیری با این فلز خطرناک می‌باشد. در سال‌های اخیر شهرستان سیرجان با مشکل آلودگی منابع آبی به آرسنیک مواجه شده و با توجه به وجود تصفیه‌خانه متعارف آب در این شهر، نتایج این پژوهش می‌تواند گام مهمی در جهت کاهش و حتی مرتفع نمودن این مشکل به حساب آید. در این تحقیق با استفاده از روش رویه پاسخ، تأثیر فاکتورهای pH (۷، ۸، ۹)، کدورت (۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ NTU)، غلظت اولیه آرسنیک (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ µg/l) و دوز منعقدکننده (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ mg/l) بر غلظت آرسنیک باقیمانده بعد از فرآیند انعقاد با استفاده از کلرورفریک بررسی شد. سنتز نمونه‌های مورد آزمایش با استفاده از آب خروجی تصفیه‌خانه انجام شد. بر اساس نتایج حاصل، رفتار متغیرهای مورد بررسی از یک مدل درجه دوم پیروی می‌کند. مدل درجه دوم پیش‌بینی شده برای رفتار پارامترها به خوبی به نتایج به‌دست آمده برازش شد. بررسی اثرات متقابل متغیرها نشان داد غلظت آرسنیک باقیمانده تا حد زیادی تحت تأثیر pH می‌باشد به طوری که با افزایش آن در محدوده مورد مطالعه، غلظت آرسنیک خروجی نیز افزایش می‌یابد. این تأثیر منفی افزایش pH تا حدی با افزایش کدورت قابل جبران می‌باشد. با توجه به ضرایب فاکتورهای مدل، اثر خطی و مربعی pH، اثر متقابل pH و کدورت و اثر خطی دوز منعقدکننده بیشترین تأثیر را در غلظت آرسنیک باقیمانده داشتند. با توجه به شرایط بهره‌برداری از تصفیه‌خانه، در pH=۸، کدورت ۵ NTU، با مصرف ۲۰ mg/l منعقدکننده، آرسنیک موجود از ۱۵۰ µg/l به ۳/۸۴ µg/l کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: آرسنیک، انعقاد-لخته‌سازی، روش رویه پاسخ.

فاکتورهای بسیاری بر روی کارایی روش انعقاد و لخته‌سازی تاثیر گذارند که از جمله آن‌ها می‌توان به دما، pH، زمان اختلاط و غلظت منعقدکننده اشاره کرد (Wang و همکاران، ۲۰۰۷). بهینه‌سازی این فاکتورها آن هم به صورت هم‌زمان به طور قطع کارایی روش انعقاد و لخته‌سازی را بالاتر خواهد برد (Anouzla و همکاران، ۲۰۰۹؛ Beltrán-Heredia و همکاران، ۲۰۱۰؛ Kaboosi و همکاران، ۲۰۱۴؛ Omar و همکاران، ۲۰۰۸؛ Wang و همکاران، ۲۰۰۷).

استفاده از روش بهینه‌سازی سنتی در آنالیز چند فاکتور علاوه بر زمان‌بر بودن، به مواد شیمیایی زیادی نیاز دارد و دقت آن نیز به دلیل خطای بالا کم است. همچنین در این روش امکان بررسی اثرات متقابل متغیرها وجود ندارد (Mohajeri و همکاران، ۲۰۱۰). روش‌های طراحی آماری آزمایش‌ها مانند روش رویه پاسخ (RSM) علاوه بر رفع محدودیت‌های بالا اثرات متقابل متغیرها را نیز بررسی می‌کند. این روش برای مدل‌سازی آنالیز اثرات متغیرهای مستقل منفرد روی یک متغیر پاسخ (وابسته) و تغییرات آن‌ها در جهت دستیابی به یک پاسخ بهینه به کار می‌رود (جمالی و همکاران، ۱۳۹۵). یک مدل مطلوب در روش رویه پاسخ طرح مرکب مرکزی (CCD) است که در فراهم کردن اطلاعات کافی در مورد اثرات متغیرها و اثرات خطای آزمایش حتی با تعداد کمی از آزمایش‌ها کارایی و انعطاف لازم را دارد (Ahmad و همکاران، ۲۰۰۵). هدف از این پژوهش به کارگیری روش رویه پاسخ و طرح مرکب مرکزی به منظور بهینه‌سازی حذف آرسنیک از آب طی فرآیند انعقاد و لخته‌سازی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

-آماده‌سازی نمونه‌ها:

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی روی نمونه‌های سنتزی و با هدف استفاده از نتایج آن در تصفیه‌خانه آب سیرجان انجام شد. محلول استوک آرسنات با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر با استفاده از محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر آرسنات (ساخت شرکت مرک آلمان) در آب دیونیزه تهیه شد. سپس نمونه‌های سنتزی با اختلاط حجم مناسبی از این محلول استوک با آب شیر تهیه شدند. در این مطالعه منظور از آرسنیک، گونه پنج ظرفیتی آن یعنی آرسنات است. جهت تنظیم pH نمونه‌ها از اسید هیدروکلریک و یا هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال، محصول شرکت مرک آلمان استفاده شد. کدورت مورد نظر با استفاده از روآب محلول خاک رسی که به مدت ۲۴ ساعت ماندگاری داشت تامین شد. ماده منعقد کننده مورد بررسی در این پژوهش کلروفریک ۴۰ درصد بود که با فرمول $FeCl_3$ و به صورت مایع از شرکت کیمیا مهر رازی تهیه شد.

آرسنیک یک شبه فلز موجود در پوسته زمین است که جزء اصلی بیش از ۲۰۰ ماده معدنی را تشکیل می‌دهد (Baskan و Pala، ۲۰۱۰؛ Parmanik و همکاران، ۲۰۱۶). آرسنیک موجود در آب از منابع طبیعی و انسان‌ساخت ناشی می‌شود (Mishra و Ramaprabhu، ۲۰۱۱؛ Mondal و همکاران، ۲۰۱۳). اثرات بهداشتی این آلاینده سمی از جمله عوارض پوستی، انواع گوناگون سرطان (پوست، کبد، مثانه، کلیه، شش)، نارسایی قلبی، تنفسی و عصبی منجر شد که سازمان بهداشت جهانی (در سال ۱۹۹۳) و سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (در سال ۲۰۰۰) استاندارد آرسنیک در آب آشامیدنی را از ۵۰ میکروگرم بر لیتر به ۱۰ میکروگرم بر لیتر کاهش دهد (Hu و همکاران، ۲۰۱۲؛ Kong و همکاران، ۲۰۱۷؛ Pio و همکاران، ۲۰۱۵).

آب آشامیدنی آلوده به آرسنیک به عنوان منبع اصلی در معرض قرارگیری با این فلز خطرناک یک خطر بهداشتی عمومی در سراسر جهان محسوب می‌شود (Pio و همکاران، ۲۰۱۵؛ Hu و همکاران، ۲۰۱۲). آرسنیک در چندین حالت اکسیداسیون می‌تواند وجود داشته باشد اما در آب‌های طبیعی اغلب در اشکال معدنی و به صورت اکسی‌آنیونی از آرسنات ($As(V)$) و آرسنیت ($As(III)$) وجود دارد (Mishra و Ramaprabhu، ۲۰۱۱؛ Mondal و همکاران، ۲۰۱۳). آرسنیک سه ظرفیتی (آرسنیت) سمی‌تر از گونه پنج ظرفیتی (آرسنات) بوده و مطالعات قبلی سمیت ۱۰ برابری آن را نشان می‌دهد (Mishra و Ramaprabhu، ۲۰۱۱).

تاکنون تکنولوژی‌های مختلفی شامل انعقاد شیمیایی، نرم‌سازی با آهک، جذب روی انواع جاذب‌ها، تعویض یون، الکترودیالیز، اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون، الکتروکواگولاسیون و فرآیندهای بیولوژیکی برای حذف آرسنیک از آب مورد استفاده قرار گرفته است (Baskan و Pala، ۲۰۱۰؛ Mólgora و همکاران، ۲۰۱۳؛ Pio و همکاران، ۲۰۱۵؛ Pramanik و همکاران، ۲۰۱۶). در این بین انعقاد و ته‌نشینی، قدیمی‌ترین تکنیک شناخته شده برای حذف فلزات از آب می‌باشد (Mólgora و همکاران، ۲۰۱۳). به طوری که انعقاد با یون‌های آهن برای حذف آرسنیک به دهه ۱۹۶۰ برمی‌گردد (Song و همکاران، ۲۰۰۶). این روش به دلیل سهولت کاربرد، هزینه‌های پایین و راندمان بالا به طور گسترده‌ای در کشورهای در حال توسعه استفاده می‌شود (Song و همکاران، ۲۰۰۶؛ Mólgora و همکاران، ۲۰۱۳). نمک‌های آهن و آلومینیوم بیشترین کاربرد را در مراکز فرآیند انعقاد و لخته‌سازی دارند اگرچه مواد دیگری نیز موجود است که پتانسیل خوبی برای ایفای این نقش را دارند (Anouzla و همکاران، ۲۰۰۹؛ Beltrán-Heredia و همکاران، ۲۰۱۰؛ Bhatia و همکاران، ۲۰۰۷؛ Carvalho و همکاران، ۲۰۰۲؛ Franceschi و همکاران، ۲۰۰۲؛ Omar و همکاران، ۲۰۰۸).

- تجهیزات مورد استفاده:

در این پژوهش اندازه‌گیری pH نمونه‌ها با دستگاه pH متر در این پژوهش اندازه‌گیری pH نمونه‌ها با دستگاه Metrohm-914 انجام شد. کدورت نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کدورت سنچ Q-HACH-2100 تعیین و جهت اندازه‌گیری آرسنیک باقی‌مانده در نمونه‌ها از دستگاه جذب اتمی مدل Agilent 2100AA استفاده شد.

- آزمایش جار:

آزمایش جار در واقع مدل کوچکی از واحدهای انعقاد (اختلاط سریع)، لخته‌سازی (اختلاط کند) و ته‌نشینی است که در آن از ظرف‌های یک لیتری استاندارد مجهز به همزن به‌عنوان ظرف آزمایش استفاده می‌شود. بعد از آماده‌سازی نمونه‌ها طبق طرح آزمایش، زمان و سرعت اختلاط با استفاده از یک کنترلر اتوماتیک به‌صورت زیر تنظیم شد:

اختلاط سریع به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه، اختلاط کند به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۲۰ دور در دقیقه و ته‌نشینی به مدت ۳۰ دقیقه. پس از صاف‌سازی محلول رویی با فیلتر استات سلولز ۰/۴۵ میکرومتر، آرسنیک باقیمانده در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

- طرح آزمایش:

طراحی آماری آزمایشات و آنالیز داده‌ها با استفاده از روش رویه پاسخ و طرح مرکب مرکزی انجام شد. برای این کار از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. غلظت اولیه آرسنیک، کدورت، pH و دوز منعقدکننده به‌عنوان متغیرهای مستقل و غلظت آرسنیک باقیمانده به‌عنوان متغیر وابسته (مستقل) انتخاب شدند. دامنه و سطوح متغیرهای مستقل در واحدهای کدگذاری شده و واقعی در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱- متغیرهای مستقل و سطوح آن‌ها برای طرح مرکب مرکزی

سطح کدگذاری شده					نماد	متغیر
پایین‌ترین	پایین	مرکز	بالا	بالا‌ترین		
- α	-۱	۰	+۱	+ α	A	pH
<۱	۵	۱۰	۱۵	۲۰	B	کدورت (NTU)
۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	C	آرسنیک اولیه (میکروگرم بر لیتر)
۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰	D	دوز منعقد کننده (میلی‌گرم بر لیتر)

مستقل، می‌توان یک معادله رگرسیونی نوشت و از آن برای پیش‌بینی مقادیر متغیر وابسته استفاده کرد.

در این تحقیق پس از انجام آزمایشات و ثبت اطلاعات، مدل درجه دوم برای نمایش رابطه بین پاسخ فرآیند و متغیرهای مستقل (رابطه ۲) استفاده شده است.

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

که در آن Y پاسخ پیش‌بینی شده (آرسنیک خروجی)، β_0 ضریب رگرسیون ثابت، β_i اثرات خطی، β_{ij} اثرات متقابل، β_{ii} اثرات مربعی و ε خطای مشاهده شده است.

به‌منظور ارزیابی صحت مدل برازش شده، از نتایج جدول آنالیز واریانس داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده استفاده شد. جهت تأیید نتایج به‌دست آمده از مدل با داده‌های آزمایشگاهی ۲ آزمایش اضافی در شرایط بهینه انجام و نتایج آزمایشگاهی با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل مقایسه شد. برای منعقد کننده مصرفی نمودارهای دو بعدی و سه بعدی بر پایه تاثیر عوامل مستقل رسم شد.

در این طرح تعداد آزمایشات با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می‌شود (Kang و TrinhTrin، ۲۰۱۰).

$$N = 2^k + 2K + nc \quad (1)$$

که در آن k تعداد متغیرهای مستقل و nc تعداد نقاط مرکزی می‌باشد. تعداد آزمون‌های مورد نیاز در این مطالعه عبارتند از:

۱. 2^k (نقاط فاکتوریل) که شامل ۱۶ آزمایش می‌باشد.

۲. ۲K (نقاط محوری) که شامل ۸ آزمایش می‌باشد.

۳. nc (نقاط مرکزی) که شامل ۶ آزمایش می‌باشد که در مجموع ۳۰

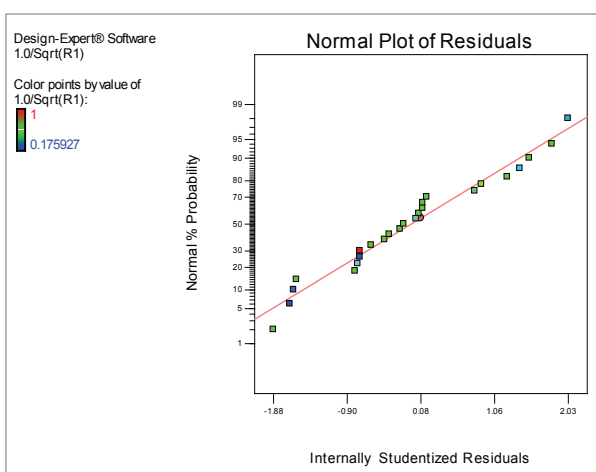
آزمایش طراحی و انجام شد.

جدول (۲) طراحی پژوهش به روش طرح مرکب مرکزی، سطوح متغیرهای مستقل و همچنین نتایج آزمایشگاهی (متغیر پاسخ) را نشان می‌دهد.

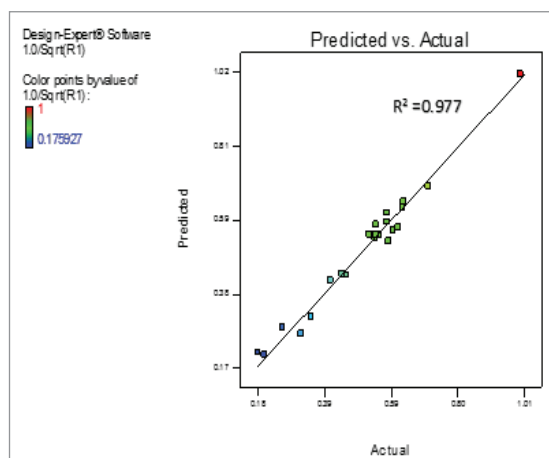
یکی از پرکاربردترین روش‌های آماری برای تجزیه و تحلیل داده‌ها در علوم مختلف، رگرسیون خطی ساده یا چندگانه است. در تحلیل رگرسیون نوع روابط متغیرها و این که آیا یک متغیر می‌تواند در متغیر دیگر تأثیرگذار باشد یا خیر، بررسی می‌شود. به‌عبارت دقیق‌تر بر اساس اطلاع از یک یا چند متغیر

شده تعریف می‌شود (Kang و TrinhTrin, ۲۰۱۰).

یکی از پیش‌فرض‌های استفاده از رگرسیون، تصادفی بودن و نرمال بودن توزیع باقیمانده‌ها است. شکل (۱) نمودار باقیمانده‌ها را در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده (الف) و در مقابل ترتیب انجام آزمایشات (ب) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است آنالیز گرافیکی باقیمانده‌ها هیچ الگوی واضحی را نشان نمی‌دهد که خود دلالت بر توزیع تصادفی باقیمانده‌ها دارد. در نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها (شکل ۲)، نزدیکی نقاط به خط راست و رفتار خطی نمودار، نشان دهنده توزیع نرمال باقیمانده‌ها است. نرمال بودن باقیمانده‌ها به این معناست که میانگین اختلاف بین باقیمانده‌ها و مقادیر واقعی نزدیک به صفر است. همبستگی بین مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل و مقادیر مشاهده شده در شکل (۳) نیز نشان می‌دهد که اکثر مقادیر پیش‌بینی شده نزدیک به مقادیر واقعی بوده و فقط اندکی از مقادیر پیش‌بینی شده با مقادیر واقعی تفاوت دارد.



شکل ۲ - نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها



شکل ۳ - نمودار مقایسه بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده غلظت آرسنیک خروجی

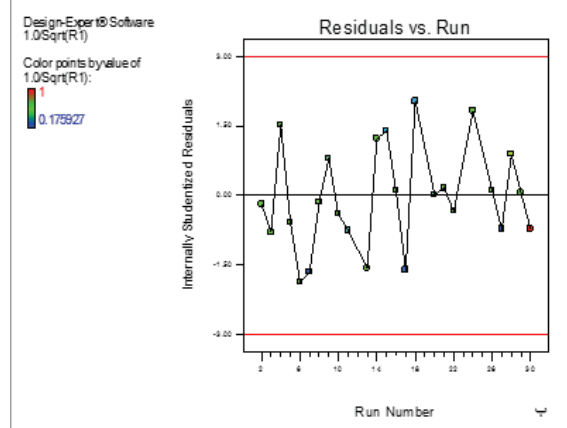
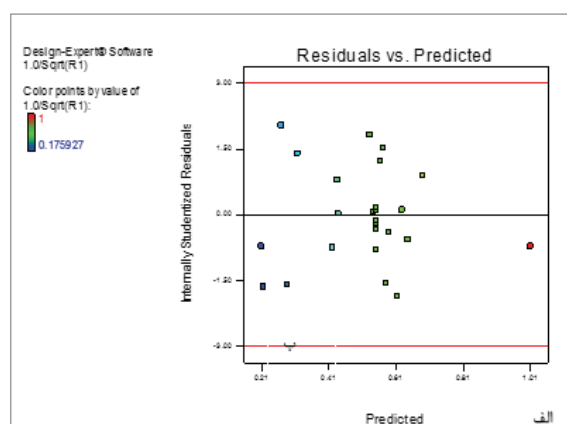
طرح آزمایش و آنالیز آماری:

طراحی آزمایشات و نتایج حاصل از آن‌ها در جدول (۲) آورده شده است. بر اساس نتایج حاصل، یک رابطه تجربی بین پاسخ (غلظت آرسنیک باقیمانده) و متغیرهای مستقل برحسب معادله چند جمله‌ای درجه دوم بیان شد. این معادله با استفاده از مقادیر واقعی در رابطه (۳) آورده شده است.

$$1/\sqrt{R} = -6.89 + 1.679A - 0.103B + 0.021C + 0.019D + 0.022AB -$$

$$0.003AC - 0.0003BC - 0.001BD + 0.0002CD - 0.101A^2 - 0.0005D^2$$

صحت‌سنجی و تأیید مدل برازش شده برای اطمینان از اینکه این مدل تقریب مناسبی برای سیستم واقعی فراهم می‌کند، لازم است. به این منظور می‌توان از روش‌های گرافیکی و عددی استفاده کرد. روش‌های گرافیکی باقیمانده‌های مدل را مشخص می‌کند. یک باقیمانده به‌عنوان اختلاف بین مقدار مشاهده شده و مقدار برازش



شکل ۱- الف- نمودار باقیمانده‌ها- در برابر مقدار پیش‌بینی شده؛ ب- در برابر ترتیب انجام آزمایشات

جدول ۲- ماتریس طرح مرکب مرکزی و نتایج آزمایشگاهی

شماره آزمایش	pH	کدورت (NTU)	متغیرهای مستقل		پاسخ
			آرسنیک اولیه (میکروگرم بر لیتر)	دوز منعقدکننده (میلی‌گرم بر لیتر)	
۱	۸	۱۰	۵۰	۲۰	۱/۱۸
۲	۸	۱۰	۱۵۰	۲۰	۳/۳۵
۳	۸	۱۰	۱۵۰	۲۰	۳/۶۱
۴	۸	۰	۱۵۰	۲۰	۲/۶۳
۵	۸	۱۵	۲۰۰	۲۵	۲/۴۹
۶	۹	۱۵	۱۰۰	۲۵	۲/۹۶
۷	۹	۱۵	۲۰۰	۱۵	۳۲/۳۱
۸	۸	۱۰	۱۵۰	۲۰	۳/۳۳
۹	۹	۵	۱۰۰	۲۵	۴/۸۵
۱۰	۸	۵	۱۰۰	۲۵	۲/۹۶
۱۱	۸	۱۵	۲۰۰	۱۵	۶/۱
۱۲	۸	۵	۱۰۰	۱۵	۲/۷
۱۳	۹	۵	۲۰۰	۲۵	۳/۳۵
۱۴	۸	۱۰	۲۵۰	۲۰	۲/۷۷
۱۵	۸	۱۰	۱۵۰	۱۰	۸/۴۴
۱۶	۸	۱۰	۱۵۰	۲۰	۳/۲۳
۱۷	۹	۵	۱۰۰	۱۵	۱۵/۵۱
۱۸	۹	۱۰	۱۵۰	۲۰	۱۰/۲۳
۱۹	۹	۱۵	۱۰۰	۱۵	۱۷/۲۷
۲۰	۹	۱۵	۲۰۰	۲۵	۵/۱۷
۲۱	۸	۱۰	۱۵۰	۲۰	۳/۲۱
۲۲	۸	۱۰	۱۵۰	۲۰	۳/۴۱
۲۳	۸	۱۵	۱۰۰	۲۵	۱۱/۵
۲۴	۸	۲۰	۱۵۰	۲۰	۲/۹۱
۲۵	۸	۵	۲۰۰	۱۵	۳/۸۴
۲۶	۷	۱۰	۱۵۰	۲۰	۲/۵۱
۲۷	۹	۵	۲۰۰	۱۵	۲۵/۹۹
۲۸	۸	۱۰	۱۵۰	۳۰	۱/۹۸
۲۹	۸	۱۵	۱۰۰	۱۵	۳/۳۸
۳۰	۸	۵	۲۰۰	۲۵	۱

p-مقدار، تنها ۰/۰۱ درصد احتمال دارد که مقدار بالای F-value مربوط به نویز باشد. به عبارت دیگر بالا بودن این نسبت به دلیل تأثیر بالای عوامل کنترل‌پذیر (سیگنال) به عوامل کنترل‌ناپذیر (نویز) در مدل می‌باشد (Taheriyoun و Memaripour، ۲۰۱۹).

صحت مدل برازش شده با استفاده از نتایج آنالیز واریانس بررسی شد. با توجه به داده‌های جدول (۳) در سطح خطای کمتر از ۰/۰۵، p-مقدار کمتر از ۰/۰۵ (۰/۰۰۰۱) و F-value بزرگتر از F-critical حاصل از جدول (۲/۸۲ < ۵۱/۲۰۷۲) معنی‌دار بودن مدل را نشان می‌دهد و بر اساس تعریف

جدول ۳ - جدول آنالیز واریانس غلظت آرسنیک باقیمانده در طرح مرکب مرکزی

منبع واریانس	مجموع توان دوم	درجه آزادی	میانگین توان دوم	F-Value	p- مقدار Prob>F
مدل	۰/۷۰۱۲	۱۱	۰/۰۶۳۷	۵۱/۲۰۷۲	<۰/۰۰۰۱
A pH	۰/۱۳۵۱	۱	۰/۱۳۵۱	۱۰۸/۵۱۴۹	<۰/۰۰۰۱
کدورت B	۰/۰۰۱۷	۱	۰/۰۰۱۷	۱/۳۸۸۱	۰/۲۵۹۸
آرسنیک اولیه C	۰/۰۰۰۵	۱	۰/۰۰۰۵	۰/۴۱۶۶	۰/۵۲۹۹
غلظت منعقدکننده D	۰/۱۴۵۳	۱	۰/۱۴۵۳	۱۱۶/۷۴۲۸	<۰/۰۰۰۱
AB	۰/۰۳۰۰	۱	۰/۰۳۰۰	۲۴/۰۶۲۸	۰/۰۰۰۳
AC	۰/۰۴۸۰	۱	۰/۰۴۸۰	۳۸/۵۲۵۲	<۰/۰۰۰۱
BC	۰/۰۷۰۳	۱	۰/۰۷۰۳	۵۶/۴۸۹۲	<۰/۰۰۰۱
BD	۰/۰۱۳۰	۱	۰/۰۱۳۰	۱۰/۴۷۸۲	۰/۰۰۶۵
CD	۰/۰۳۰۹	۱	۰/۰۳۰۹	۲۴/۸۲۱۷	۰/۰۰۰۳
A۲	۰/۰۱۸۴	۱	۰/۰۱۸۴	۱۴/۸۰۱۰	۰/۰۰۲۰
D۲	۰/۰۰۴۰	۱	۰/۰۰۴۰	۳/۳۲۴۴	۰/۰۹۵۸
باقی مانده	۰/۰۱۶۲	۱۳	۰/۰۰۱۲		
خطای خالص	۰/۰۰۰۷	۴	۰/۰۰۰۱		
کل	۰/۷۱۷۳	۵			
R ^۲	۰/۹۷۷۴				
R ^۲ تعدیل یافته	۰/۹۵۸۴				
کفایت دقت	۳۲/۸۸۵۶				
ضریب تغییرات	۶/۸۴۳				

پژوهش با ضریب تغییرات ۶/۸۴۳ درصد قابلیت تکرارپذیری دارد. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز ANOVA و مقادیر p-value مشخص شد که میزان آرسنیک باقیمانده به مرتبه اول (اثرات خطی) متغیر pH و دوز منعقد کننده و مرتبه دوم (اثر مربعی) متغیر pH و اثرات متقابل متغیرهای pH و کدورت، pH و غلظت آرسنیک اولیه، کدورت و غلظت آرسنیک اولیه، کدورت و دوز منعقد کننده و غلظت آرسنیک اولیه و دوز منعقد کننده وابسته است. بنابراین می توان با حذف ضرایب با p-value بزرگتر از ۰/۰۵ رابطه ۲ را به صورت رابطه (۴) بازنویسی کرد.

$$1/\sqrt{R} = -6.89 + 1.679A + 0.019D + 0.022AB - 0.003AC - 0.0003BC - 0.001BD + 0.0002CD - 0.101A^2 \quad (4)$$

باتوجه به ضرایب فاکتورها بیشترین تاثیر روی غلظت آرسنیک باقی مانده ناشی از اثر خطی و مربعی pH، اثر متقابل pH و کدورت و اثر خطی دوز منعقد کننده می باشد.

- اثر متغیرها و روش رویه پاسخ:

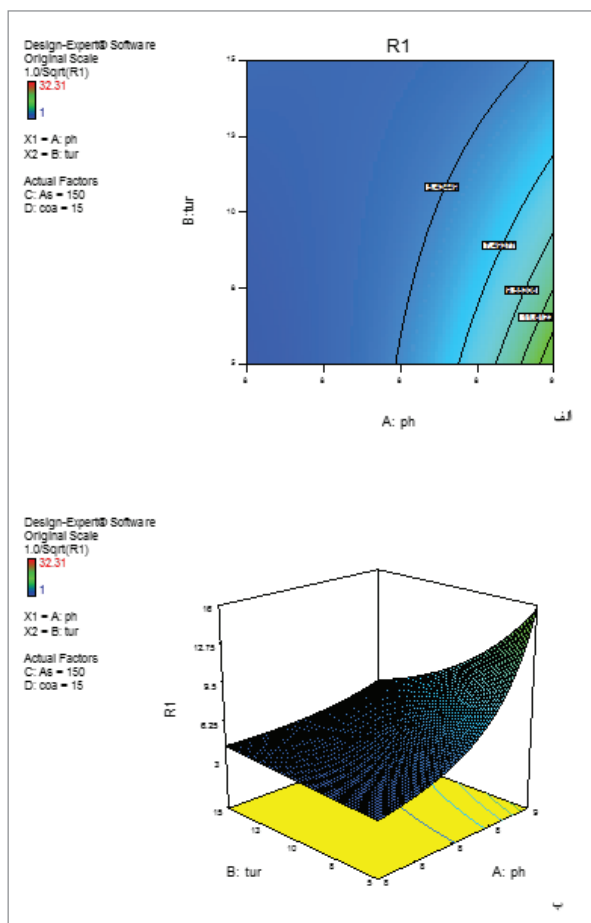
آنچه روش رویه پاسخ را از سایر مدل های طراحی متمایز می سازد بررسی اثرات بین عوامل مختلف می باشد. در نرم افزار

ضریب تبیین (R^۲) که نسبت کل تغییرات پاسخ پیش بینی شده توسط مدل را ارائه می دهد نشان دهنده مجموع مربعات ناشی از رگرسیون کل به مجموع مربعات است. بزرگ بودن مقادیر R^۲ و نزدیک به یک بودن، مطلوب و یک توافق رضایت بخش با R^۲_{adj} (R^۲ تعدیل یافته) ضروری است (Noordin و همکاران، ۲۰۰۴). در این پژوهش مقادیر ۰/۹۷۷۴ و ۰/۹۵۸۴ برای R^۲ و R^۲_{adj} نشان دهنده توافق بالای داده های آزمایشگاهی به دست آمده با داده های پیش بینی شده توسط مدل است.

علاوه بر این، کفایت دقت (AP)، شاخص سنجش نسبت سیگنال به نویز است که در نسبت های بیشتر از ۴ مطلوب است (جمالی و همکاران، ۱۳۹۵؛ Taheriyoun و Memaripour، ۲۰۱۹). شاخص کفایت دقت در این مدل (۳۲/۸۸) موید توانایی بالای مدل در پیش بینی نتایج است.

ضریب تغییرات (CV) که به صورت نسبت خطای استاندارد برآورد شده به میانگین مقدار پاسخ مشاهده شده بیان می شود، تکرارپذیری مدل را نشان می دهد. در صورتی می توان مدل را تکرارپذیر در نظر گرفت که ضریب تغییرات آن بیشتر از ۱۰ درصد نباشد (جمالی و همکاران، ۱۳۹۵). بنابراین مدل پیشنهادی در این

به محلول تزریق می‌شود، در یک محدوده خاصی، کدورت باعث افزایش عمل انعقاد و لخته‌سازی می‌شود. به این معنی که کدورت می‌تواند لخته‌هایی را در این فرآیند ایجاد کند که ضمن ته نشینی خود، مواد دیگری (یون‌های آرسنیک) را نیز با خود ته نشین سازد (Asadi, 2019). بنابراین افزایش کدورت می‌تواند تاثیر منفی افزایش pH را تا حدی جبران نماید.



شکل ۴ - الف - نمودار دو بعدی و ب- سه بعدی اثر متقابل کدورت و pH روی غلظت آرسنیک باقیمانده در غلظت آرسنیک اولیه ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر و دوز منعقد کننده ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر

برهم‌کنش pH و غلظت آرسنیک اولیه درست عکس برهم‌کنش آن با کدورت می‌باشد. همانطور که در شکل (۵) مشخص است افزایش pH، افزایش آرسنیک خروجی را منجر می‌شود و این افزایش آرسنیک خروجی در غلظت‌های بالاتر آرسنیک اولیه بیشتر از افزایش آن در غلظت‌های پایین‌تر می‌باشد. مقایسه آرسنیک باقیمانده ۱۹/۲۱ میکروگرم بر لیتر در شرایط pH برابر با ۹ و غلظت آرسنیک اولیه ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر با مقدار باقیمانده ۱۰/۹۸ میکروگرم بر لیتر در همان pH و غلظت آرسنیک اولیه ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر موید این مطلب می‌باشد.

Design Expert این ویژگی به خوبی توسط نمودارهای دوبعدی و سه‌بعدی ارائه می‌شود. در واقع این نمودارها برای نمایش رابطه بین دو متغیر مستقل و یک متغیر وابسته استفاده می‌شوند. مقادیر متغیرهای مستقل در راستای محورهای X و Y نمایش داده می‌شوند. مقادیر متغیر وابسته (Z) در نمودارهای دو بعدی، همان خطوط کانتور هستند. به عبارت دیگر این خطوط، مقادیر متفاوتی از متغیرهای X و Y هستند که مقدار Z یکسانی تولید می‌کنند. در نمودارهای سه بعدی مقدار متغیر Z، به جای خطوط کانتور توسط یک سطح صاف و در راستای محور Z نمایش داده می‌شوند. نمودارهای به دست آمده در این تحقیق در شکل‌های (۴، ۵ و ۶) نشان داده شده است.

شکل (۴) اثر متقابل کدورت و pH راروی غلظت آرسنیک باقی‌مانده در غلظت آرسنیک اولیه ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر و دوز منعقد کننده ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر نشان می‌دهد. باتوجه به شکل، افزایش pH منجر به افزایش غلظت آرسنیک باقیمانده می‌شود. در کدورت‌های پایین‌تر در مقایسه با کدورت‌های بالاتر، با افزایش pH، آرسنیک باقیمانده با شیب تندتری افزایش می‌یابد. به طوری که در کدورت برابر ۶ NTU با افزایش pH از ۸ به ۹، غلظت آرسنیک باقیمانده از ۵/۵۶ میکروگرم بر لیتر به ۱۴/۲۵ افزایش یافت. درحالی که همین افزایش pH در کدورت ۱۵ NTU، افزایش ناچیزی را در غلظت آرسنیک خروجی باعث می‌شود.

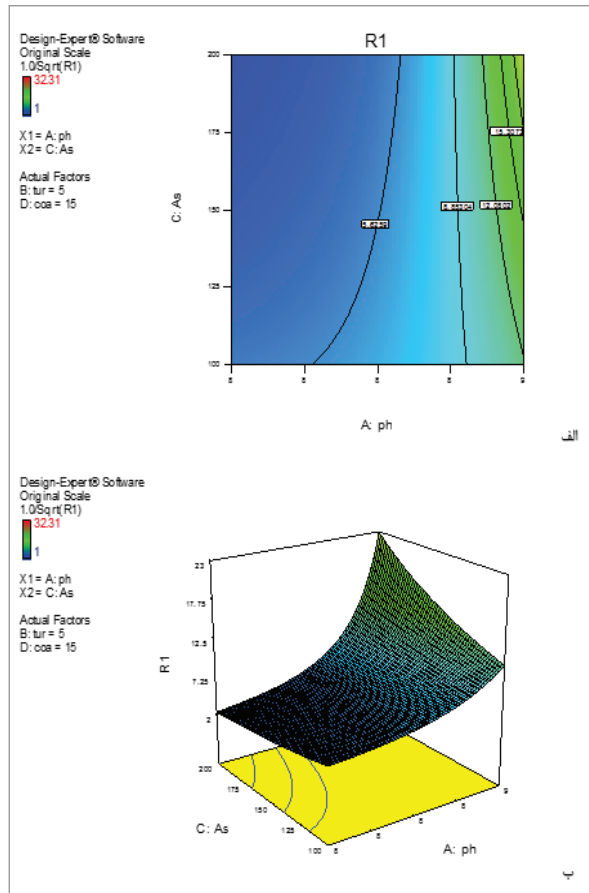
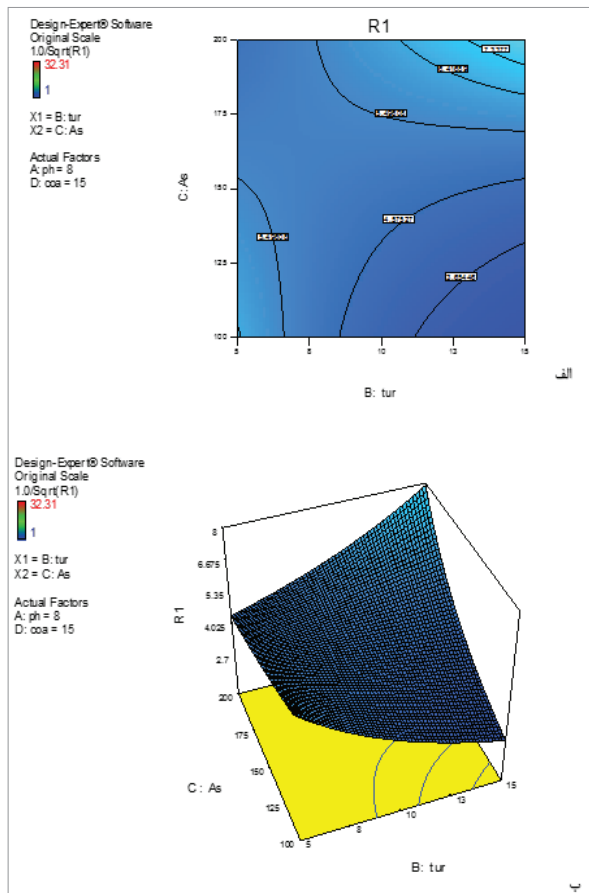
مکانیسم‌های اصلی حذف آرسنیک در فرآیند انعقاد-لخته‌سازی شامل (۱) مکانیسم جذب: تشکیل کمپلکس‌های سطحی بین آرسنیک محلول و محل‌های فعال هیدروکسیدهای آهن تشکیل شده (۲) مکانیسم ترسیب مشترک: اتصال گونه‌های آرسنیک محلول به فاز هیدروکسیدهای در حال رشد و (۳) مکانیسم رسوب و تشکیل ترکیبات نامحلول بین آهن و آرسنیک می‌باشد. در بین این روش‌ها طبق مطالعه Pallier مکانیسم جذب مکانیسم اصلی می‌باشد (Pallier و همکاران، ۲۰۱۰).

پتانسیل زتای فلوک‌های هیدروکسید آهن $(Fe(OH)_3)$ با افزایش pH کاهش یافته و منفی می‌شود. بنابراین در شرایط بازی، هم آلاینده و هم رسوبات دارای بار منفی می‌باشند و فرآیند جذب به دلیل دافعه الکترواستاتیک بین یون‌های آرسنیک با بار منفی و رسوبات دارای بار منفی و همچنین افزایش یون‌های هیدروکسید در شرایط بازی و رقابت با یون‌های آرسنیک برای جذب روی رسوبات آهن (مکانیسم اصلی فرآیند حذف) می‌تواند از دلایل کاهش راندمان حذف با افزایش pH باشد. نتایجی که در مطالعه Pallier و همکاران و در مطالعه Bordoloi و همکاران نیز مشاهده شد (Bordoloi و همکاران، ۲۰۱۳؛ Pallier و همکاران، ۲۰۱۰).

کدورت عاملی است که بر تسریع عمل انعقاد-لخته‌سازی اثرگذار می‌باشد. زمانی که ماده منعقد کننده به حد کافی

آمد. بنابراین در شرایطی که غلظت آرسنیک اولیه بالا باشد افزایش کدورت به‌عنوان یک عامل موثر بر عملکرد فرآیند انعقاد-لخته‌سازی می‌تواند در بهبود فرآیند و کاهش بیشتر میزان آرسنیک باقیمانده موثر باشد.

همانطور که از جهت خطوط کانتور و نمودار سه بعدی شکل (۶) مشخص است کمترین غلظت آرسنیک باقیمانده در شرایط کدورت بالا و آرسنیک اولیه پایین و بیشترین غلظت آرسنیک باقیمانده در شرایط کدورت پایین و آرسنیک اولیه بالا به‌دست



شکل ۶ - الف- نمودار دو بعدی و ب- سه بعدی اثر متقابل غلظت آرسنیک اولیه و کدورت روی غلظت آرسنیک خروجی در دوز منعقدکننده ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر ۸

شکل ۵ - الف- نمودار دو بعدی و ب- سه بعدی اثر متقابل غلظت آرسنیک اولیه و pH روی غلظت آرسنیک خروجی در دوز منعقدکننده ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و کدورت ۵ NTU

و پس از مشورت با کارشناسان بهره‌برداری تصفیه‌خانه آب سیرجان، نتایج بهینه‌سازی با هدف حداقل‌سازی غلظت آرسنیک باقیمانده در جدول (۱۰) آورده شده است. برای تایید نتیجه حاصل از پیش‌بینی مدل، دو آزمایش در شرایط بهینه انتخابی انجام شد. میانگین نتایج دو آزمایش توافق خوبی بین مقدار آرسنیک باقیمانده پیش‌بینی شده توسط مدل با مقدار آرسنیک باقیمانده حاصل از آزمایشات را نشان می‌دهد.

بهینه‌سازی:
به‌منظور به‌دست آوردن شرایط بهینه برای حذف آرسنیک با استفاده از فرآیند انعقاد-لخته‌سازی، فرآیند بهینه‌سازی جهت جستجوی ترکیبی از متغیرها که کمترین غلظت آرسنیک باقیمانده در آن رخ دهد ضروری به نظر می‌رسد. در مواردی که متغیرهای فراوانی بر فرآیند بهینه‌سازی تأثیر می‌گذارند سناریوهای مختلفی را می‌توان در نظر گرفت. در این مطالعه با در نظر گرفتن ملاحظات بهره‌برداری

جدول ۴- مقادیر بهینه متغیرهای مستقل و متغیر پاسخ

متغیر پاسخ		متغیرهای مستقل			
غلظت آرسنیک باقیمانده (میکروگرم بر لیتر)	پیش‌بینی شده	دوز منعقد کننده (کلوروفریک)	غلظت آرسنیک اولیه (میکروگرم بر لیتر)	kodort (NTU)	pH
واقعی		(میلی گرم بر لیتر)			
۳/۸۴۰	۳/۱۵۸	۲۰	۱۵۰	۵	۸

- Anouzia A., Abrouki Y., Souabia S., Safi M. and Rhabal H. 2009. Colour and COD removal of disperse dye solution by a novel coagulant: application of statistical design for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3): 1302-1306.
- Asadi Z. 2019. Investigation of the efficiency of coagulation process for ciprofloxacin antibiotic removal from aqueous solution. *Journal of health research in community*, 5(1): 38-48.
- Baskan M. B. and Pala A. 2010. A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate. *Desalination*, 254(1-3): 42-48.
- Beltran-Heredia J., Sánchez-Martin J. and Gómez-Muñoz M. 2010. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. *Chemical Engineering Journal*, 162(3): 1019-1025.
- Bhatia S., Othman Z. and Ahmad A. L. 2007. Coagulation-flocculation process for POME treatment using *Moringa oleifera* seeds extract: optimization studies. *Chemical Engineering Journal*, 133(1-3): 205-212.
- Bordoloi S., Nath S. K., Gogoi S. and Dutta R. K. 2013. Arsenic and iron removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH: laboratory and field studies. *Journal of hazardous materials*, 260: 618-626.
- Carvalho G., Delee W., Novais J. and Pinheiro H. 2002. A factorially-designed study of physico-chemical reactive dye colour removal from simulated cotton textile processing wastewaters. *Coloration technology*, 118(5): 215-219.
- Franceschi M., Girou A., Carro-Diaz A., Maurette M. and Puech-Costes E. 2002. Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method. *Water research*, 36(14): 3561-3572.
- Hu C., Liu H., Chen G. and Qu J. 2012. Effect of aluminum speciation on arsenic removal during coagulation process. *Separation and purification technology*, 86: 35-40.

در این تحقیق به مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند انعقاد-لخته‌سازی با استفاده از منعقدکننده کلوروفریک جهت حذف آرسنیک از آب پرداخته شد. از بین متغیرهای مورد بررسی که توسط روش رویه پاسخ و طرح مرکب مرکزی آزمایشات مربوط به آن‌ها طراحی و انجام شد اثر خطی و مربعی pH، اثر متقابل pH و کدورت و اثر خطی دوز منعقد کننده بیشترین تاثیر را در غلظت آرسنیک باقیمانده داشتند. مدل پیش‌بینی شده برای رفتار پارامترها با ضریب رگرسیونی برابر با ۰/۹۷۷۴ به نتایج به‌دست آمده برازش شد. بهینه‌سازی روش رویه پاسخ نشان داد که کاربرد ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر کلوروفریک در محلولی با غلظت آرسنیک اولیه ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر در pH برابر ۸ و کدورت برابر ۵ NTU به باقیمانده ۳/۱۵۸ میکروگرم بر لیتر آرسنیک می‌انجامد که به مقدار واقعی به‌دست آمده (۳/۸۴۰ میکروگرم بر لیتر) نزدیک بود. روش رویه پاسخ و طرح مرکب مرکزی قابلیت خوبی در مدل‌سازی، پیش‌بینی و بهینه‌سازی رفتار پارامترهای موثر در فرآیند نشان داد.

قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از همکاران آزمایشگاه مرکزی شرکت آب و فاضلاب استان کرمان جهت همکاری‌های لازم اعلام می‌دارند

پی‌نوشت

- 1-Response Surface Methodology
- 2-Central Composite Design
- 3-Adequate Precision

منابع

- جمالی، ه، ع، دینارلو، ک،، پناهی فرد، م. و مرادنی، م. ۱۳۹۵. روش سطح پاسخ در بهینه‌سازی تصفیه فاضلاب صنایع فرش با استفاده از فرات پتاسیم. *مجله آب و فاضلاب*، ۲۹(۲): ۳۸-۴۷.
- AHMAD A., Ismsil S. and Bhatia S. 2005. Optimization of coagulation-flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology. *Environmental science and technology*, 39(8): 2828-2834.

- ter by natural and commercialized coagulants using response surface methodology. *Water, air, and soil pollution* 195(1): 345-352.
- PAllier V., Feuillade-Cathalifaud G., Serpaud B. and Bollinger J.-C. 2010. Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1): 26-32.
- Pio I., Scarlino A., Bloise E., Mele G., Santoro O., Pastore T. and Santoro D. 2015. Efficient removal of low-arsenic concentrations from drinking water by combined coagulation and adsorption processes. *Separation and Purification Technology*, 147: 284-291.
- Pramanik B. K., Pramanik S. K. and Suja F. 2016. Removal of arsenic and iron removal from drinking water using coagulation and biological treatment. *Journal of water and health*, 14(1): 90-96.
- Song S., Lopez-Valdivieso A., Hernandez-Campos D., Peng C., Monroy-Fernandez M. and Razo-Soto I. 2006. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water research*, 40(2): 364-372.
- Taheriyoun M. and Memaripour A. 2019. Evaluation of Coagulation and Flocculation Process in Removal of Heavy Metals from Chemical Wastewater of Mobarakeh Steel Complex. *Journal of Environmental Science and Technology*, 21(6): 46-60.
- Trinh T. K. and Kang L.-S. 2010. Application of response surface method as an experimental design to optimize coagulation tests. *Environmental Engineering Research*, 15(2): 63-70.
- Wang J.-P., CHen Y.-Z., Ge X.-W. and Yu H.-Q. 2007. Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1-3): 204-210.
- Kaboosi H., Tabari N. and Samadlouie H. R. 2014. Optimization of a-amylase production by *Bacillus amyloliquefaciens* using response surfaces methodology. *Biological Journal of Microorganism*, 3(11): 85-97.
- Kong Y., Kang J., Shen J., Chen Z. and Fan L. 2017. Influence of humic acid on the removal of arsenate and arsenic by ferric chloride: effects of pH, As/Fe ratio, initial As concentration, and co-existing solutes. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(3): 2381-2393.
- Mishra A. K. and Ramaprabhu S. 2011. Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water. *Desalination*, 282: 39-45.
- Mohajeri S., Aziz H. A., Isa M. H., Zahed M. A. and Adlan M. N. 2010. Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3): 749-758.
- Mólgora C. C., Dominguez A. M., Avila E. M., Drogui P. and Buelna G. 2013. Removal of arsenic from drinking water: a comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes. *Separation and Purification Technology*, 118: 645-651.
- Mondal P., Bhowmick S., CHatterjee D., Figoli A. and Van Der Bruggen B. 2013. Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: a critical assessment of technological solutions. *Chemosphere*, 92(2): 157-170.
- Noordin M. Y., Venkatesh V., SHarif S., Elting S. and Abdullah A. 2004. Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel. *Journal of materials processing technology*, 145(1): 46-58.
- Omar F. M., Rahman N. N. N. A. and Ahmad A. 2008. COD reduction in semiconductor wastewa-