

Research Paper

Multivariate Optimization And Modeling of Gas Refinery Oily Wastewaters Treatment Utilizing Activated Carbon As High Throughput Adsorbent

Hamed Bagheri¹, Bizhan Honarvar^{2*}, Nadia Esfandiari², Zahra Arab Aboosadi³

1. Ph.D. student, Department of Chemical Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

2. Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

3. Assistance Professor, Department of Chemical Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

Received: 2022/08/02

Revised: 2022/12/21

Accepted: 2023/04/07

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/wej.2024.30810.2364](https://doi.org/10.30495/wej.2024.30810.2364)

Keywords:

Gas refinery, wastewaters, Activated carbon, Multivariate optimization, Response surface method, Adsorbent, Water treatment,

Abstract

Introduction: Recently, adsorption-based wastewater treatment had been utilized as a cost-effective, high-throughput, and efficient method. It is reported that to reach an efficient treatment process, the adsorption process should be optimized by a reliable optimization process. In this regard, the response surface method (RSM) is a high throughput approach due to evaluating factors interactions and reducing the number of experimental runs, as well as, time- and cost-saving.

Methods: Multivariate optimization and modeling of gas refinery wastewater treatment were performed by utilizing activated carbon (AC) as a high throughput adsorbent through an adsorption mechanism. The AC was characterized by SEM, FT-IR, and XRD analysis. The specific surface area of AC as one of the most important factors that affect the adsorption yield was calculated by BET&BJH as high as 897 m² g⁻¹. The factors affecting the removal yield including adsorbent amount, treatment time, temperature, and pH were optimized by multivariate optimization upon a response surface method (21 runs) for two types of wastewaters of gas refineries using Design-Expert software.

Findings: At optimal experimental conditions, the method revealed an %COD removal of 93.0% and 87.0% for output and input wastewater API gravity pool, in turn. Besides, the kinetic studies were performed for both output and input wastewaters, revealing that the adsorption process followed the intraparticle diffusion kinetics for the COD removal from both output and input wastewaters API gravity pool.

Citation: Bagheri H, Honarvar B, Esfandiari N, Arab Aboosadi Z. Multivariate optimization and modeling of gas refinery oily wastewaters treatment utilizing activated carbon as high throughput adsorbent. Water Resources Engineering Journal. 2025; 17(63): 21- 40.

***Corresponding author:** Bizhan Honarvar

Address: Department of Chemical Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

Tell: +989173033692

Email: honarvar@miau.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

The development of wastewater treatment methods is an attractive research field due to the problem of water shortage and explosive growth of industrial pollution. Among the different pollutions, the most dangerous wastewater resource for life safety is the wastes of petroleum industries which contains petroleum and oil components. Therefore, the design and development, of new, simple, fast, and highly efficient methods for the treatment of petroleum wastewater are demanded by several researchers. There are different chemical and physical methods for wastewater treatment, however, the physical-based method is more attractive due to its safety and cost-efficiency. Among the physical methods, adsorption is a well-known, cost-effective, and efficient method for wastewater treatment. To reach an efficient treatment, the adsorption process should be optimized. Design experimental-based optimization is the most attractive method due to the evaluation of factors interactions, reducing the number of experimental runs, time-saving, and cost-efficiency.

Materials and Methods

The adsorbent and all other materials were obtained from Merck co. (Germany). The oily wastewater of the Farashband gas refinery (southern outskirts of Fars province, Iran) was used as the waste samples for all tests. Two wastewaters of the output and input of the gravity pool of the API were utilized for COD removal. To prepare the adsorbent, a certain amount of adsorbent was introduced to a ten-fold diluted sample of modifiers (i.e., sulfuric acid (95%) and nitric acid (65%)), followed by stirring at ambient temperature for about 24 hours. After that, the activated carbon (AC) was collected, washed, and calcinated at 400.0 °C for 2 hrs under a nitrogen atmosphere. Afterward, the as-prepared adsorbent was used for COD removal from wastewater samples. To do this certain amount of adsorbent were incubated with 100 mL of the waste samples of output and input of the gravity pool of API in certain reaction conditions and the COD of

the treated samples was measured. To obtain an efficient method, the effective factors were optimized by multivariate optimization utilizing Design-Expert software by a response surface method upon CCD design (21 runs) for two types of wastewaters of gas refineries. Moreover, to investigate the rate-controlling step of adsorption process reactions occurring during COD removal from both the input and output wastewaters of the gravity pool of the API using activated carbon as the adsorbent, the zero and first-order kinetic models were checked.

Findings

At optimal experimental conditions, the method revealed an %COD removal of 93.0% and 87.0% for output and input wastewater API gravity pool, in turn. Besides, the kinetic studies were performed for both output and input wastewaters, revealing that the adsorption process followed the intraparticle diffusion kinetics for the COD removal from both output and input wastewaters API gravity pool.

Discussion

Initially, the adsorbent was characterized by different characterization methods. The SEM imaging revealed a highly porous structure with a cavity size of over 1–5 μm for the adsorbent. XRD spectrum showed the adsorbent characteristic peak over $2\theta = 20\text{--}30^\circ$ which is close to the previous studies. Moreover, the BET surface analysis revealed a surface area of 897 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and a pore diameter of 2.0 nm. The adsorbent was used for wastewater treatment following the RSM modeling upon CCD design with the 1-Optimal mode (21 runs) using Design-Expert software. The RSM modeling provided a 2FI model with an Sqrt recommended transformation for API input and a linear model with an inverse transformation for the API output wastewater. To evaluate the accuracy of the models, several validation protocols including normal plots, histogram of residuals distribution, the plot of residuals vs. experimental runs, and Box-Cox plots were used which confirmed the accuracy of the recommended models. Besides, to

investigate the interactions between different effective factors, the 3D plots were constructed by the Design-Expert analyzing software. The results for API input wastewater showed that the %COD removal was increased by increasing the adsorbent dose at a fixed pH. While at a fixed adsorbent dose, %COD removal increased by increasing the content time. Regarding API output wastewater, the results exhibited that there is on significant variable interacting effect on the %COD removal which confirms the accuracy of the recommended linear model. The results for the multivariate optimization of COD removal from the input of the gravity pool of the API showed an optimal condition (i.e., 65.8% removal): as follows; adsorbent dose: 3.4 g/100 mL; pH: 5.6; t: 32 °C, and contact time: 36.0 min. In contrast, regarding the output wastewater, the RSM optimization method recommended an optimal condition (i.e., 93% removal) as follows; adsorbent dose: 4 g/100 mL; pH: 6; t: 37 °C, and contact time: 58.0 min. Moreover, the adsorption kinetics evaluation for COD removal from the input and output of the gravity pool of the API was performed. Moreover, the kinetic studies were performed for both collected wastewaters, which revealed that the adsorption process followed the intraparticle diffusion kinetics for the COD removal from both input and output wastewaters of the API gravity pool.

Conclusion

Multivariate optimization and modeling of gas refinery wastewater treatment were performed utilizing activated carbon as the adsorbent. The adsorbent was characterized by SEM for size and morphology, FT-IR for functionality, and XRD for crystalline characteristics. The BET&BJH analysis revealed a specific surface area as high as 897 m² g⁻¹ for the adsorbent. Factors affecting the COD removal including adsorbent dosage, time, temperature, and pH were optimized utilizing Design-Expert software by a response surface method upon CCD design (21 runs) for two types of wastewater of gas refineries. Moreover, kinetic studies were performed for both collected wastewater. At optimal conditions,

the method showed a COD removal of 65.8% and 93% for wastewaters of input and output of API, in turn. In conclusion, the developed process showed excellent potential for the treatment of real gas refinery wastewater, hence, the authors strongly recommended its use for this aim on a large scale.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design and conceptualization: Bizhan Honarvar, Nadia Esfandiari, Zahra Arab Aboosadi

Methodology and data analysis: Hamed Bagheri, Bizhan Honarvar

Supervision and final writing: Hamed Bagheri, Bizhan Honarvar

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بهینه‌سازی و مدل‌سازی چند متغیری تصفیه پساب روغنی پالایشگاه گاز با استفاده از کربن فعال به‌عنوان یک جاذب با توان عملیاتی بالا

حامد باقری^۱، بیژن هنرور^{۲*}، نادیا اسفندیاری^۳، زهرا عرب ابوسعدی^۳

۱. دانشجوی دکتری گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی مرودشت، مرودشت، ایران

۲. دانشیار گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی مرودشت، مرودشت، ایران

۳. استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی مرودشت، مرودشت، ایران

چکیده

مقدمه: اخیراً روش‌های پایه جذب برای تصفیه پساب به‌عنوان روش‌های باصرفه اقتصادی، توانمند و پربازده به‌کار گرفته شده‌اند. گزارش شده است که برای دستیابی به فرآیند تصفیه پربازده، فرآیند جذب باید بهینه شود. در این راستا، روش سطح پاسخ یک روش توانمند محسوب می‌شود به دلیل بررسی برهم‌کنش بین پارامترها، کاهش تعداد آزمایش‌ها و صرفه جویی در زمان و هزینه.

روش: بهینه‌سازی و مدل‌سازی چند متغیره تصفیه فاضلاب پالایشگاه گاز با استفاده از کربن فعال به‌عنوان یک جاذب با توان عملیاتی بالا از طریق مکانیسم جذب انجام شد. جاذب با تصویربرداری SEM، FT-IR و XRD تعیین مشخصه شد. علاوه‌براین، سطح ویژه جاذب به‌عنوان یکی از مهم‌ترین عواملی که بر بازده جذب تأثیر می‌گذارد، توسط BET&BJH به اندازه ۸۹۷ مترمربع بر گرم برآورد گردید. عوامل مؤثر بر بازده حذف شامل مقدار جاذب، زمان تصفیه، دما و pH با بهینه‌سازی چندمتغیره با روش سطح پاسخ (۲۱ اجرا) برای دو نوع پساب پالایشگاه گاز با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert بهینه شدند.

یافته‌ها: در شرایط تجربی بهینه، روش حذف COD به ترتیب بازده معادل ۹۳ و ۸۷ درصد برای پساب خروجی و ورودی حوضچه‌ی API نشان داد. علاوه‌براین، مطالعات سینتیکی برای هر دو پساب خروجی و ورودی حوضچه‌ی API انجام شد که نشان داد فرآیند جذب از مدل جنبشی انتشار درون ذره‌ای برای حذف COD پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: فرآیند توسعه‌یافته پتانسیل بسیار خوبی برای تصفیه فاضلاب واقعی پالایشگاه گاز نشان داد. از این‌رو، نویسندگان استفاده از آن را برای این هدف در مقیاس بزرگ مؤکداً توصیه می‌کند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۱۱

تاریخ داوری: ۱۴۰۱/۰۹/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۱۹

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/wej.2024.30810.2364](https://doi.org/10.30495/wej.2024.30810.2364)

واژه‌های کلیدی:

فاضلاب پالایشگاه‌های گاز، کربن فعال، بهینه‌سازی چند متغیره، روش سطح پاسخ، جاذب، تصفیه آب.

* نویسنده مسئول: بیژن هنرور

نشانی: گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی مرودشت، مرودشت، ایران

تلفن: ۰۹۱۷۳۰۲۳۶۹۲

پست الکترونیکی: honarvar@miau.ac.ir

مقدمه

توسعه روش‌های تصفیه‌ی پساب به دلیل مشکل کمبود آب و رشد انفجاری پسماندهای صنعتی در محیط‌زیست که می‌تواند آسیب‌های چشم‌گیری به سلامت انسان و حیوانات وارد کند، زمینه‌ی تحقیقاتی و صنعتی جذابی است (۱، ۲). با توجه به آلودگی صنعتی آب‌های سطحی و زیرزمینی و خطرات احتمالی این آلودگی‌ها برای ایمنی حیات بر روی زمین، پساب‌ها در عصر حاضر به‌عنوان یک نگرانی جدی جهانی مطرح می‌شوند (۳، ۴). این پساب‌ها از صنایع متعددی مانند صنایع غذایی، نساجی، پتروشیمی، پالایشگاه و چرم‌سازی به محیط‌زیست وارد می‌شوند (۵)؛ اما در میان این آلودگی‌ها، یکی از خطرناک‌ترین منابع فاضلاب برای ایمنی زندگی، پسماندهای صنایع نفتی است که حاوی نفت و اجزای نفتی (مثلاً نفت خام) است (۵، ۶)؛ بنابراین، طراحی و توسعه، روش‌های جدید، ساده، سریع و بسیار کارآمد برای تصفیه پساب‌های نفتی توسط چندین محقق موردبررسی قرار گرفته است. تاکنون چندین روش مختلف برای تصفیه‌ی پساب توسعه داده شده است، از جمله فرآیندهای بیولوژیکی (۷)، فیزیکی (۸)، شیمیایی (۹)، فتوکاتالیستی (۱۰)، آنزیمی (۱۱، ۱۲) و نانوزایی (۱۳). در میان فرآیندهای مذکور، روش‌های فیزیکی مقرون‌به‌صرفه و همچنین ساده هستند (۱۴). از این رو، طیف گسترده‌ای از روش‌های تصفیه‌ی فیزیکی، به‌عنوان مثال، جذب، جداسازی وزنی و شناورسازی برای تصفیه‌ی پساب طراحی و گزارش شده است (۵، ۷، ۱۴).

در میان فن‌های تصفیه‌ی فیزیکی، روش‌های مبتنی بر جذب از جمله روش‌های شناخته‌شده، مقرون‌به‌صرفه و کارآمد هستند (۷، ۱۴). این روش دارای چندین مزیت از جمله تصفیه آب بدون استفاده از هیچ‌گونه افزودنی شیمیایی، طراحی ابزاری ساده و هزینه عملیاتی کم هست (۱۴). تاکنون چندین جاذب برای تصفیه آب استفاده شده است. به‌عنوان مثال، کربن فعال (۵)، ژئولیت‌ها (۵)، گرافن (۱۵)، اکسید گرافن (۱۶)، چارچوب‌های فلزی-آلی (۱۷) و نانو مواد (۱۸) برای این هدف به کار گرفته شده‌اند. در فرآیند طراحی، یکی از مهم‌ترین عوامل، مقرون‌به‌صرفه بودن روش طراحی شده است که می‌تواند روش را برای کاربرد در مقیاس بزرگ مناسب سازد (۵). در سال‌های اخیر، فرآیند حذف به‌طور گسترده‌ای برای حذف رنگ و نمک از فاضلاب استفاده شده است، با این حال، حذف COD از زباله‌ها نیز موضوع مهمی برای محققان است. در این راستا، در سال ۲۰۲۲، یک رویکرد مدل‌سازی بهینه RSM برای حذف COD از فاضلاب کم‌استحکام با ریزجلبک‌ها، لجن و کربن فعال به‌عنوان جاذب گزارش شد (۳۲). علاوه بر این، تصفیه فاضلاب بیمارستانی برای حذف COD و همچنین باکتری‌ها و ویروس‌های بیماری‌زا توسط فناوری پرتو الکترونی انجام شد، همانطور که وانگ و همکاران، ۲۰۲۲ گزارش کردند (۳۳). علاوه بر این، در سال ۲۰۲۲، هو و همکاران، فرآیند انعقاد را با جذب کربن فعال برای افزایش حذف COD فاضلاب از کربن‌سازی هیدروترمال ضایعات غذایی ترکیب کرد (۳۴) با توجه به ملاحظات فوق، می‌توان نتیجه گرفت که کربن فعال می‌تواند نقش مشخصی در حذف COD توسط مکانیزم جذب-دفع داشته باشد. با این حال، آثار گزارش شده دارای معایبی هستند، به‌عنوان مثال، فرآیندهای پیچیده یا نیاز به مصرف انرژی که

باید برطرف شود و بر آن غلبه کرد. بر اساس این ملاحظات، در این کار، هدف ما استفاده از کربن فعال لخت به‌عنوان جاذب برای حذف COD از فاضلاب روغنی برای ایجاد یک فرآیند تصفیه ساده، موثر، سریع و اقتصادی است.

در مورد تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از جاذب‌ها، گزارش‌های متعددی وجود دارد. به‌عنوان مثال، بنتونیت اصلاح‌شده (۱۹)، پوست موز (۲۰)، کربن فعال (۵) و خاک رس (۲۱) برای تصفیه فاضلاب نفتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در بین این جاذب‌ها، کربن فعال را می‌توان به دلیل مساحت سطح بالا، تخلخل، ظرفیت جذب عالی و قابلیت استفاده مجدد، جاذبی کم‌هزینه و بسیار کارآمدی در نظر گرفت (۵). با این حال، برای رسیدن به یک فرآیند تصفیه کارآمد، باید تأثیر عوامل مهم بر بازده جذب بررسی و بهینه شود. در این راستا، روش‌های بهبودسازی مبتنی بر طراحی آزمایش به دلیل ارزیابی اثر متقابل (برهم‌کنش) عوامل مختلف، کاهش تعداد آزمون‌های آزمایشی و در نتیجه صرفه‌جویی در زمان و هزینه بسیار مورد توجه هستند. در بین روش‌های طراحی آزمایش، روش سطح پاسخ روشی شناخته‌شده و مناسب برای بهبودسازی آزمایش‌ها است. در واقع روش سطح پاسخ شامل مجموعه‌ای از فن‌های ریاضی و آماری مفید برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیندها است (۲۲، ۲۳، ۲۴، ۲۵). نکته قابل توجه این است که در روش سطح پاسخ علاوه بر مزیت‌های اجرایی روش یک-فاکتور-در-یک-زمان مزیت‌هایی دیگری نظیر تعداد اجراهای بسیار کمتر، بررسی برهم‌کنش میان پارامترها و از همه مهمتر ارائه مدل‌های عملیاتی برای استفاده در محیط‌های عملیاتی نیز قابل دستیابی هستند (۴۰، ۴۱، ۴۲، ۴۳، ۴۴، ۴۵). دستیابی به مدل‌های با صحت و دقت بالا می‌تواند تا یک فرآیند تصفیه پساب را برای اجرا در سطوح صنعتی و با استفاده از نیروهای غیر متخصص که به عبارتی به آن اپراتور-فری گفته می‌شود مناسب گرداند و اجرای عملیاتی آن را از نظر اقتصادی به صرفه‌تر کند (۴۶، ۴۷، ۴۸). این مزیت‌ها در روش سطح پاسخ باعث شده است تا پژوهشگران زیادی به بهینه‌سازی آزمایشات خود با استفاده از طراحی‌های مختلف آزمایشی از جمله فاکتوریل دیزاین، روش کامپوزیت مرکزی، باکس-بنکن و غیره بپردازند (۴۹). از بین نرم‌افزارهای مختلف برای طراحی آزمایش در سال‌های اخیر نرم‌افزار مهندسی شیمی دیزاین اکسپرت به دلیل محیط کاربری آسان، در برداشتن راهنمای استفاده کنندگان، دارا بودن طراحی‌های مختلف و نیز ارائه همزمان بهینه‌سازی و مدل‌سازی بسیار مورد توجه دانشمندان حیطه شیمی و مهندسی شیمی در زمینه‌های مختلف تصفیه آب، طراحی حسگرها، بیوشیمی، بیوپزشکی، صنایع غذایی و تصفیه پساب‌های صنعتی قرار گرفته است (۵۰، ۵۱، ۵۲، ۵۳). به‌عنوان مثال در سال‌های اخیر با توجه به ارزیابی اثر متقابل پارامترها، کاهش تعداد اجراهای آزمایشی و در نتیجه صرفه‌جویی در زمان و هزینه، از مدل‌سازی RSM برای بهینه‌سازی و نیز مدل‌سازی چندین فرآیند، به‌عنوان مثال، حذف رنگ از محیط آبی (۳۵)، تولید سوخت زیستی (۳۶)، و حذف یون‌های فلزی از فاضلاب (۳۷)، و همچنین بهینه‌سازی فرآیند اندازه‌گیری مواد (۳۸) و غیره استفاده شده است. به‌عنوان مثال، در سال ۲۰۲۲، کوماری و همکارانش (۳۷) از مدل‌سازی RSM برای حذف کروم (VI) از

جاذب و سایر مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان و در درجه سنتز تهیه شدند. علاوه بر این، یک راکتور DR200 (شرکت هک ایالات متحده، ایالات متحده آمریکا) برای آماده سازی نمونه ها، یک فتومتر DR900 برای اندازه گیری COD، یک میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN (جمهوری چک) برای بررسی و تعیین مورفولوژی کربن فعال و یک دستگاه پراش پرتو ایکس فیلیپس ساخت کشور هلند برای ارزیابی و تعیین مشخصه بلورینی جاذب مورد استفاده در این پژوهش استفاده شد.

تعیین مشخصه پساب های مورد استفاده

در این پژوهش از پساب های نفتی پالایشگاه گاز فراشند (حومه جنوبی استان فارس، ایران) به عنوان نمونه پساب بهره گرفته شد. بدین منظور پسابها از ورودی و خروجی حوضچه ی گرانشی API جمع آوری شدند و پس از تعیین مشخصات مختلف از جمله کدورت، میزان COD، ریال محتوای نفتی، هدایت، پ.هاش و ... برای حذف COD با استفاده جاذب ارزان و در دسترس کربن فعال مورد استفاده قرار گرفتند. سپس نتایج حاصله با یکدیگر مقایسه شدند. مشخصات پسابهای انتخاب شده در جدول ۱ خلاصه شده است. با توجه به اینکه فاضلاب خروجی حوضچه ی API مجموع فاضلابهای جمع شده در طول سال است و در کل سال جمع آوری انجام نمی گردد، همین امر باعث شده است که COD فاضلاب خروجی بیشتر از فاضلاب ورودی باشد. با این حال سایر ویژگی های فاضلاب خروجی و ورودی حوضچه مانند کدورت، مقدار مواد نفتی و هدایت الکتریکی یکسان می باشد.

محلول آبی و در سال ۲۰۲۱، بی یان و همکارانش مدل سازی و نیز بهینه سازی مبتنی بر روش RSM برای حذف BOD و COD از پساب های نساجی با استفاده از کربن فعال مبتنی بر باگاس نیشکر استفاده کردند (۳۹).

از این رو، در این مطالعه، حذف COD پساب نفتی مربوط به پالایشگاه گاز فراشند با استفاده از کربن فعال به عنوان یک جاذب طبیعی ساده، در دسترس، ارزان و کارآمد مورد بررسی قرار گرفت. برای دستیابی به بهترین عملکرد، بهینه سازی و مدل سازی چند متغیره با استفاده از نرم افزار Design-Expert با روش سطح پاسخ بر روی طراحی CCD (۲۱ اجرا) برای دو نوع پساب پالایشگاه گاز انجام شد. عوامل مؤثر بر حذف شامل دوز جاذب، زمان تصفیه، دما و پ. هاش محیط بهینه شده و رفتار سنتیکی جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت. علاوه بر این، جاذب با روش های مختلف شناسایی تعیین مشخصه شد. نکته برجسته ی این کار طراحی و توسعه یک روش جذب ساده با در نظر گرفتن بازده زمانی و مشکلات اقتصادی تصفیه فاضلاب روغنی است. به عنوان یک ایده جدید، این کار با هدف استفاده از کربن فعال اصلاح نشده برای تصفیه فاضلاب روغنی بدون هیچ گونه تغییرات سطحی پیچیده، پیوند شیمیایی، یا فرآیندهای سنتز مواد پیچیده طراحی شده است که این روش را برای کاربرد در شرایط واقعی از نقطه نظر اقتصادی مناسب می کند.

مواد و روش ها

مواد مورد استفاده و دستگاهی

جدول ۱- میانگین و رتبه گوئی های شاخص تضاد ادراک شده درباره آب کشاورزی

کل مواد	نام پساب	COD (میلی گرم بر لیتر)	کدورت (NTU)	سدیم کلرید (میلی گرم بر لیتر)	CI ⁻ (میلی گرم بر لیتر)	T.S.S. (میلی گرم بر لیتر)	محتوای نفتی (میلی گرم بر لیتر)	هدایت (میکروزیمنس بر سانتی متر)	pH	محلول جامد (میلی گرم بر لیتر)
	پساب ورودی حوضچه	۴۴۶	۸۵	۹۹۳	۶۰۲	۴/۵	۱۰	۱۹۳۵	۵/۹	۹۸۴
	پساب خروجی حوضچه	۱۵۱۰	۸۵	۹۳۳	۶۰۲	۴/۵	۱۰	۱۹۳۵	۵/۹	۹۸۴

جمع آوری، شسته و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در اتمسفر نیتروژن کلسینه گردید.

روش تجربی تصفیه پساب از طریق حذف COD

جاذب ارزان، در دسترس و توانمند کربن فعال برای حذف COD از نمونه پسابهای جمع آوری شده از ورودی و خروجی حوضچه API با استفاده از مکانسیم جذب-وا جذب به کار گرفته شد. در یک آزمایش نوعی در شرایط بهینه آزمایشگاهی، مقادیر معینی از جاذب با ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه های پساب جمع آوری شده از خروجی یا ورودی

آماده سازی جاذب برای استفاده در تصفیه پساب

به جهت آماده سازی جاذب مناسب رای تصفیه پساب با استفاده از مکانسیم جذب-وا جذب در ابتدا مواد کربنی فعال شدند. برای تهیه کربن فعال، مقدار مشخصی از جاذب را با ترازوی دیجیتال وزن کرده و سپس جاذب توزین شده را به محلول ده برابر رقیق شده از اصلاح کننده های سطح (یعنی اسیدسولفوریک (۹۵٪) و اسید نیتریک (۶۵٪)) افزودیم. مخلوط آزمایش در دمای محیط به مدت حدود ۲۴ ساعت هم زده شد تا از فعال سازی کامل کربن اطمینان حاصل شود. پس از آن، کربن فعال

مناسب کند. از این‌رو، زمان و مقدار جاذب به‌عنوان دو پارامتر موثر در فرآیند حذف برای انجام عملیات بهینه‌سازی انتخاب شدند. علاوه بر این، pH محیط حذف می‌تواند بارهای سطحی جاذب‌ها را تغییر داده و در نتیجه بر بازده حذف تأثیر بگذارد، بنابراین pH نیز بهینه‌سازی شد. عامل مهم دیگری که ممکن است بر ظرفیت جذب جاذب‌ها و در نتیجه راندمان حذف تأثیر بگذارد دما است. بنابراین تأثیر دما بر فرآیند حذف نیز در نظر گرفته شد. به‌طور کلی اثر پارامترهای اصلی شامل زمان، پ.هاش، مقدار وزنی جاذب، و دمای فرآیند جذب سطحی بر بازده حذف COD از پسابهای مورد مطالعه با استفاده از روش سطح پاسخ مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین اثر برهم‌کنش بین پارامترهای مختلف نیز ارزیابی گردید و مدل مناسب برای هر تصفیه هر دو پساب با استفاده از کربن فعال به‌عنوان جاذب به وسیله روش سطح پاسخ ارائه گردیده و دقت، صحت، روایی و و پایایی نتایج مورد تأیید قرار گرفت. در نهایت، در این مطالعه، بهینه‌سازی و مدل‌سازی چند متغیری با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert به روش سطح پاسخ با طراحی CCD (۲۱ اجرا) برای دو نوع پساب پالایشگاه گاز انجام شد. برای پژوهش حاضر گفتنی است داده‌های تجربی ورودی و نیز داده‌های خروجی (بازده حذف از هر پساب) تحت اجرای طراحی CCD در جدول ۳ نشان داده شده است.

بررسی سینتیک فرآیند جذب

برای ارزیابی مرحله کنترل سرعت واکنش‌های فرآیند جذب در طول حذف COD از هر دو پساب ورودی و خروجی حوضچه‌ی API با استفاده از کربن فعال، مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه دو، ایلوویچ، و انتشار-ذره بررسی شدند. انطباق داده‌های حذف با مدل جنبشی بر اساس میزان خطی بودن نمودارهای حاصله برای هر مدل جنبشی انجام پذیرفت به طوری که مدلی که بیشترین ضریب همبستگی را نشان می‌داد به‌عنوان مدل توصیف‌کننده سینتیک جذب انتخاب گردید.

حوضچه ثقلی API در شرایط بهینه واکنش انکوبه شدند. پس از گذشت مدت زمان ۶۰ دقیقه با استفاده از سانتیفریوژ کربن فعال از نمونه پساب جدا شد و COD نمونه‌های تیمار شده اندازه‌گیری گردید. لازم به ذکر است که میزان حذف COD برحسب درصد (بازده حذف) با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\text{بازده حذف (\%)} = \frac{\text{COD ثانویه} - \text{COD اولیه}}{\text{COD اولیه}} \times 100$$

لازم به ذکر است که RSD تکرارپذیری اندازه‌گیری‌ها کمتر از ۲ درصد برآورد گردید.

بهینه‌سازی چند متغیری فرآیند تصفیه پساب با استفاده از روش سطح پاسخ

برای دستیابی به یک روش توانمند جهت تصفیه پسابهای مورد نظر با استفاده از کربن فعال شرایط واکنش بهینه‌سازی شدند. در مقایسه با روش وقت گیر و غیر اقتصادی یک-فاکتور-در-یک-زمان روشهای بهینه‌سازی مقرون به صرفه‌ی مبتنی بر طراحی آزمایش انتخاب شدند. لازم به ذکر است که از بین روش‌های بهینه‌سازی و مدل‌سازی مبتنی بر طراحی آزمایش روش سطح پاسخ (RSM) به‌عنوان روشی شناخته شده و کارآمد در جهت بهینه‌سازی بسیاری از فرآیندهای آزمایشگاهی و صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است، بنابراین در این پژوهش نیز از روش سطح پاسخ برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند تصفیه پسابهای پالایشگاه با استفاده از کربن فعال بهره گرفته شد. نکته قابل ذکر در این مورد آن است که سطوح پایین و بالای پارامترهای موثر بر حذف COD از هر دو فاضلاب ورودی و خروجی حوضچه برای طراحی آزمایشی به روش سطح پاسخ در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است زمان و مقدار جاذب دو عامل مهم از نظر اقتصادی و عملی می‌باشند. در واقع، بهینه‌سازی این عوامل برای رسیدن به بهترین بازده حذف COD در زمان کمتر و مقدار بهینه جاذب، می‌تواند فرآیند حذف را اقتصادی و برای کاربرد در مقیاس بزرگ

جدول ۲- سطوح پایین و بالای پارامترهای موثر بر حذف COD برای فاضلاب ورودی و خروجی API.

پارامتر	یکای	سطح پایین	سطح بالا
مقدار جاذب	g/100 mL	۱	۵
pH		۲	۱۰
دما	°C	۲۵±۱	۴۹±۱
زمان حذف	min	۱۵	۶۰

جدول ۳- داده‌های تجربی ورودی و خروجی طراحی CDD

شماره آزمون	جاذب (گرم بر ۱۰۰ میلی‌لیتر)	پ.هاش	دما (سانتی‌گراد)	زمان (دقیقه)	(پساب خروجی) درصد حذف	(پساب ورودی) درصد حذف
۱	۳	۶	۳۷	۴۵	۲۸/۷	۷۷/۸

۶۹/۹	۲۱/۹	۶۰	۳۱	۸	۲	۲
۶۵/۲	۲۳/۵	۷۵	۳۷	۶	۳	۳
۵۹/۸	۱۳/۷	۴۵	۳۷	۶	۳	۴
۵۵/۶	۲۱/۱	۴۵	۳۷	۶	۳	۵
۷۶/۲	۲/۷	۴۵	۲۵	۶	۳	۶
۸۷/۴	۹۳/۷	۴۵	۳۷	۶	۳	۷
۶۲/۵	۱۸/۱	۱۵	۳۷	۶	۳	۸
۵۱/۱	۳۲/۵	۳۰	۳۱	۴	۲	۹
۶۹/۲	۸۵/۷	۴۵	۳۷	۶	۳	۱۰
۶۹/۲	۲۷/۱	۳۰	۳۱	۸	۴	۱۱
۵۹/۴	۳۵/۸	۴۵	۳۷	۱۰	۳	۱۲
۳۲/۷	۱۷/۱	۴۵	۳۷	۶	۱	۱۳
۶۸/۱۶	۲۷/۲	۳۰	۴۳	۴	۲	۱۴
۵۲/۵	۳۳	۴۵	۳۷	۶	۵	۱۵
۶۰/۵	۲۱/۳	۴۵	۴۹	۶	۳	۱۶
۸۰	۲۳/۷	۴۵	۳۷	۲	۳	۱۷
۵۹/۲	۳۶/۳	۶۰	۴۳	۴	۴	۱۸
۷۸/۷	۳۵/۸	۶۰	۳۱	۴	۴	۱۹
۷۳/۵	۳۲/۴	۳۰	۴۳	۸	۴	۲۰
۷۳/۲	۲۵	۶۰	۴۳	۸	۲	۲۱

قرار گرفت. بدین منظور طیف XRD جاذب برای ارزیابی در بازه ۱۰ تا ۸۰ درجه ثبت گردید تا ساختار بلوره‌ای آن ارزیابی گردد. نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۱ نشان داده شده اند. مطابق این شکل، الگوی XRD قله (دماغه) اصلی کربن فعال را در ۳۰-۲۰ درجه نشان داد که با مطالعات قبلی سازگار است (۲۶).

بررسی مشخصات سطح جاذب

آنالیز BET برای تعیین ویژگیهای سطح از جمله مساحت ویژه سطح به عنوان عامل تاثیرگذار در فرایند تصفیه فاضلاب، مورد بررسی قرار گرفت نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که کربن فعال مورد استفاده در این پژوهش سطح ویژه‌ای به اندازه ۸۹۷ مترمربع بر گرم دارا می‌باشد. به علاوه، قطر منافذ جاذب مورد استفاده در حدود ۲۰ نانومتر برآورد گردید. مطابق نتایج حاصل از این بررسی می‌توان نتیجه گرفت که کربن فعال تهیه شده در این پژوهش می‌تواند به عنوان یک جاذب با توان عملیاتی بالا در تصفیه پساب با استفاده از مکانیسم جذب-واجذب ظاهر شود.

نتایج و بحث

تعیین مشخصه‌ی جاذب

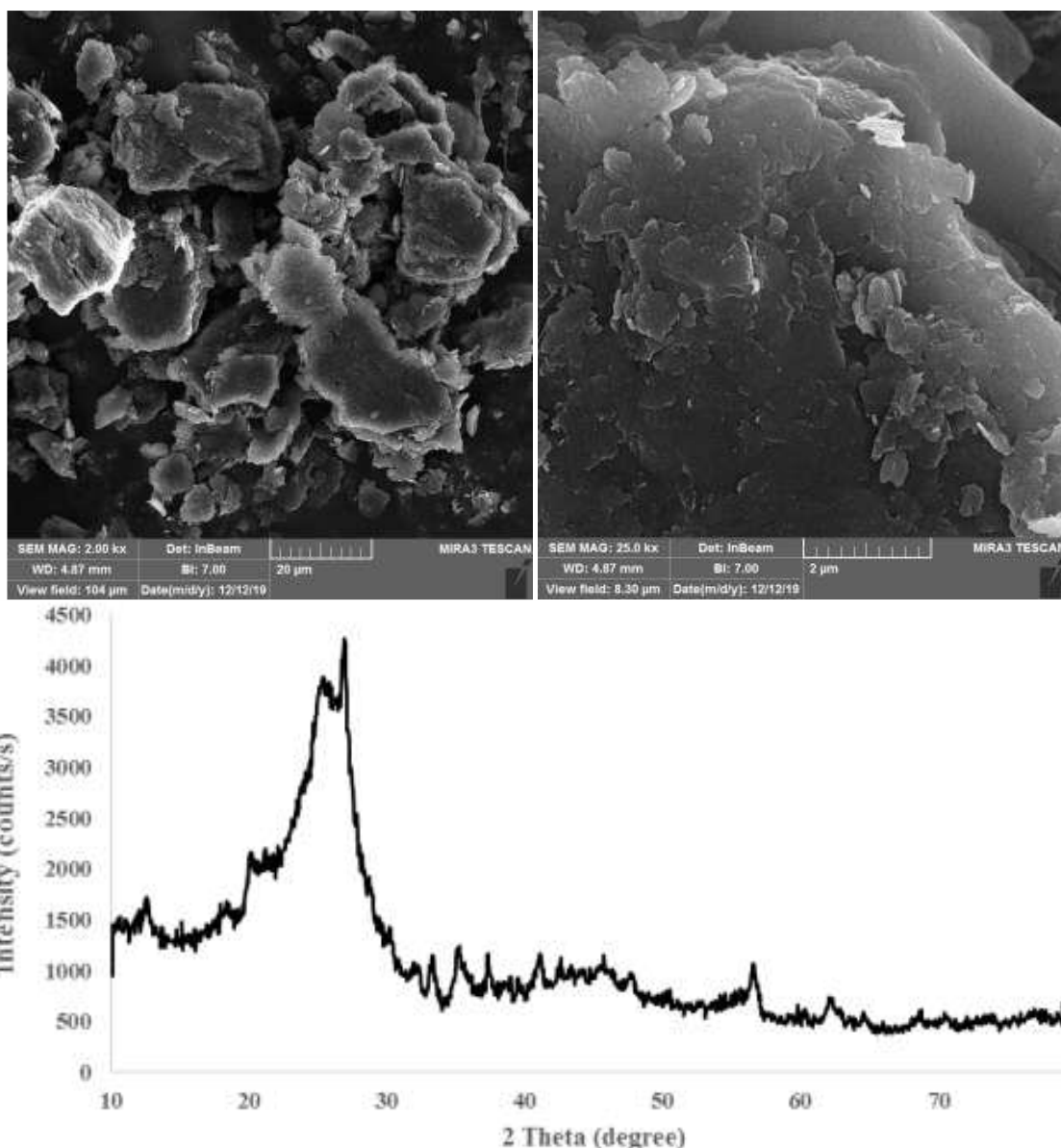
کربن فعال به عنوان جاذب مورد استفاده در این پژوهش با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی به جهت تعیین اندازه و مورفولوژی، آنالیز پراش پرتو ایکس برای تعیین خواص بلوری و نیز آنالیز BET برای تعیین ویژگیهای سطح از جمله مساحت ویژه سطح به عنوان عامل تاثیرگذار در فرایند تصفیه فاضلاب، مورد بررسی قرار گرفت

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای تعیین مشخصه‌ی کربن فعال، ابتدا از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی خواص مورفولوژیکی آن استفاده شد، نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس این تصویر، کربن فعال ساختار بسیار متخلخلی دارد که آن را برای استفاده به عنوان جاذب مناسب می‌کند. قابل توجه است که اندازه حفره‌ی کربن فعال بیش از ۵-۱ میکرومتر است.

آنالیز پراش پرتو ایکس

کربن فعال با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس برای تعیین خواص بلوری و نیز میزان آمورف بودن ساختاری مورد بررسی و تعیین مشخصه



شکل ۱- تصاویر ثبت شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از جاذب در بزرگنمایی کم (چپ) و زیاد (راست) و نیز طیف پراش پرتو ایکس جاذب کربن فعال در بازه ۱۰ تا ۸۰ درجه (پایین).

اثرات برهمکنشی داشته و این برهمکنش بین پارامترهای مختلف بر میزان پاسخ اثرات چشمگیری می‌گذارد. بنابراین برای فایق آمدن به این مشکل روش مرسوم بهینه‌سازی یک-عامل-در-یک-زمان، در این شرایط، بهینه‌سازی و مدل‌سازی چند متغیره برای مثال روش بهینه‌سازی سطح پاسخ برای ارزیابی بهترین شرایط توسط محققان توصیه می‌شود (۲۷). در این پژوهش، طراحی بهینه‌سازی و مدل‌سازی توسط نرم‌افزار Design-Expert با استفاده از روش سطح پاسخ انجام شد. قابل ذکر است که در روش سطح پاسخ با طراحی آزمایش، هدف بهینه‌سازی پاسخی است که متأثر از چندین متغیر مستقل (عامل) باشد. مجموعه‌ای از آزمون‌ها (اجرا) که در آن تغییراتی در متغیرهای ورودی اعمال می‌شود تا دلایل تغییرات در پاسخ را شناسایی کنند، طراحی می‌گردد. پس از مدل‌سازی با طراحی I-Optimal، ۲۱ آزمون توسط

مدلسای فرایند تصفیه پساب با استفاده از روش سطح پاسخ

مطابق تحقیقات انجام شده (۲۷) وقتی دو یا چند پارامتر در یک فرآیند مؤثر هستند، تعیین شرایط بهینه‌ی دقیق با روش مرسوم بهینه‌سازی یک-عامل-در-یک-زمان بسیار دشوار است زیرا در این شرایط علاوه بر اینکه یک فاکتور به خودی خود می‌تواند بر پاسخ مؤثر واقع شود، اثر هر فاکتور بر فاکتور دیگر و به عبارت دیگر برهم کنش بین فاکتورها نیز بر پاسخ اثر به سزایی دارد. این درحالی است که روش مرسوم بهینه‌سازی یک-عامل-در-یک-زمان تمامی پارامترهای مؤثر بر یک فرایند را مستقل از هم در نظر می‌گیرد و اثرات متقابل پارامترها بر یک دیگر و بر پاسخ را نادیده در نظر گرفته و ناچیز می‌داند. درحالی نتایج آزمایشات تجربی نشان می‌دهد که پارامترهای مختلف بر یک دیگر

می‌کنند (۲۹). برای آنکه بتوان از توزیع طبیعی خطاها در آزمایش اطمینان حاصل نمود روش سطح پاسخ نمودارهای توزیع طبیعی را در اختیار قرار داد. بنابراین برای بررسی توزیع نرمال خطاهای آزمایشی می‌توان نمودار نرمال را استفاده کرد. نمودارهای نرمال نتایج تجربی ورودی و خروجی حوضچه API در شکل ۲ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که وقتی نقاط نمودارهای احتمال توزیع طبیعی باقیمانده‌ها در یک خط مستقیم قرار می‌گیرند، می‌توان نتیجه گرفت که خطاهای آزمایشی معمولاً با میانگین صفر و واریانس ثابت اما ناشناخته توزیع می‌شوند (۳۰). در شکل ۲ نمودارهای نرمال ورودی و خروجی حوضچه مطابقت عالی نقاط را با خط مستقیم نشان می‌دهند که بیان می‌دارند که خطاهای آزمایشی تقریباً با میانگین صفر توزیع شده‌اند. از این رو، این داده‌ها درستی مدل‌های انتخاب شده و تبدیل آن‌ها را برای پساب‌های ورودی و خروجی حوضچه نشان می‌دهند. با وجود اینکه نمودار توزیع طبیعی خطاها صحت مدل را تایید می‌کند اما این تنها آنالیز مورد اتکا برای بررسی دقت آزمایش نیست بنابراین برای بررسی دقت روش و مدل ارائه شده از روش دیگری استفاده گردید. بدین منظور و برای بررسی دقت مدل‌های ارائه شده برای تصفیه هر دو پساب جمع آوری شده از ورودی و خروجی حوضچه از ترسیم هیستوگرام توزیع باقیمانده‌ها استفاده گردید. نمودار هیستوگرام توزیع باقیمانده باید یک پراکندگی تصادفی با پراکندگی‌های مساوی در بالا و پایین محور x را نشان دهد (۳۱). نمودار هیستوگرام توزیع باقیمانده‌ی پساب‌های ورودی و خروجی حوضچه‌ی API در شکل ۲ نشان داده شده است و پراکندگی‌های مساوی در بالا و پایین محور x در این شکل‌ها نشان می‌دهد که مدل‌های ارائه شده دقیق و صحیح هستند و هیچ دلیل منطقی برای مشکوک شدن به فرض واریانس‌های ثابت یا مستقل وجود ندارد.

شبهه‌ساز از طریق تغییر این عوامل برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی به دست آمد. در مورد ورودی API، مدل‌سازی سطح پاسخ یک مدل درجه ۲ با تبدیل پیشنهادی ریشه دوم پاسخ برای نمایش داده‌های تجربی ارائه کرد.

$$\text{Sqrt (COD) (\%)} = 8.07+0.38A-0.31B-0.1C+0.04D-0.11AB-0.28AC-0.54AD+0.065BC+0.24BD-0.29CD$$

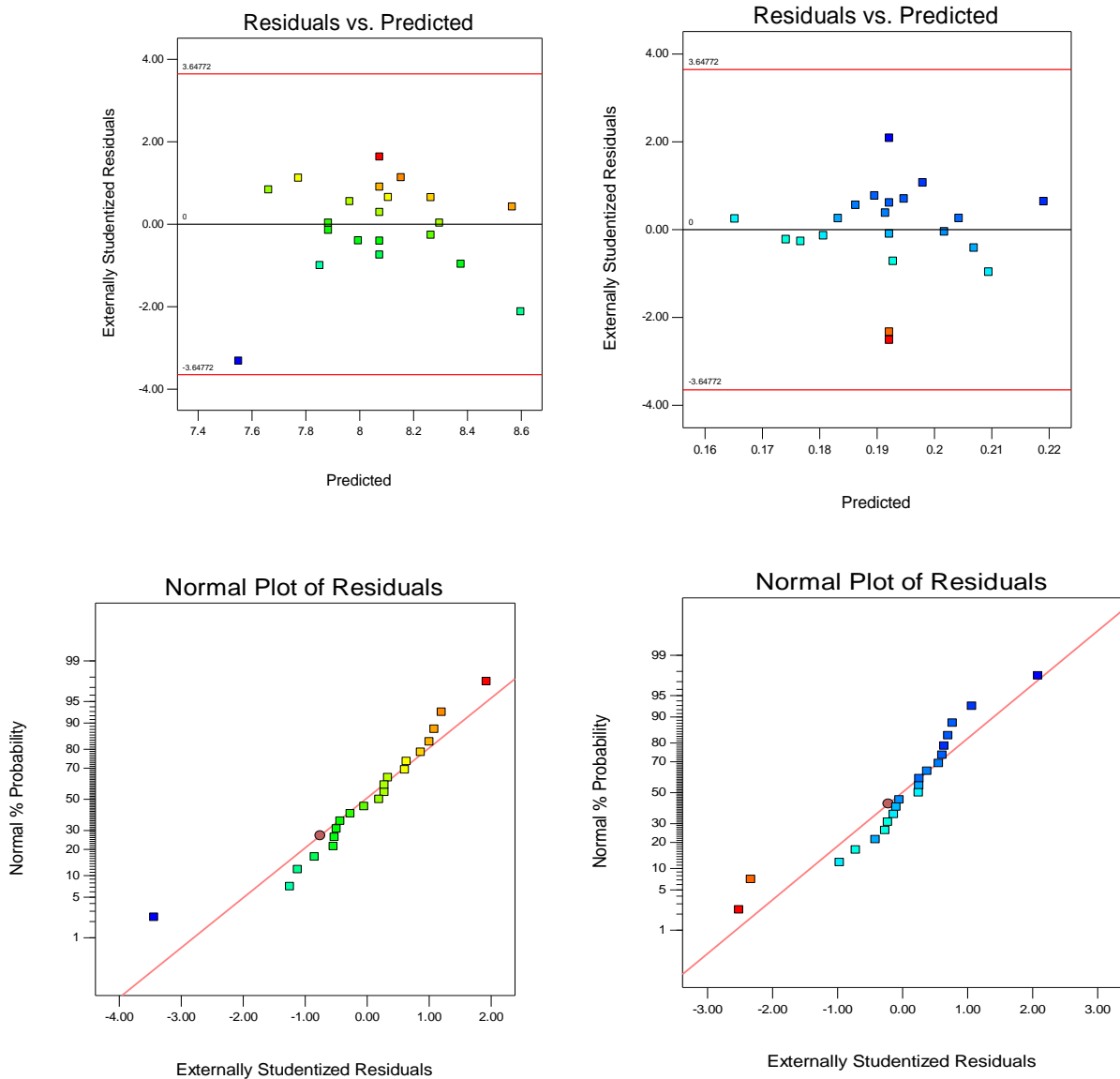
که A، B، C و D نماینده‌ی دوز جاذب، pH (پ. هاش)، دما و زمان هستند. همان‌طور که از این فرمول مشاهده می‌شود، دوز جاذب و زمان تأثیر مثبتی بر بازدهی حذف از ورودی API دارند درحالی‌که دما و پ. هاش اثر منفی دارند. در مورد پساب خروجی حوضچه، یک مدل خطی بر اساس تجزیه و تحلیل آماری داده‌های مدل سطح پاسخ به دست آمد:

$$1/\text{COD (\%)} = 0.038+5.39 A+1.37+-5.31C+1.3D$$

همان‌طور که از این فرمول مشاهده می‌شود، pH، مقدار جاذب و زمان تأثیر مثبتی بر حذف COD از پساب خروجی استخر گرانشی API دارند در حالی‌که دمای واکنش اثر منفی نشان می‌دهد، به این معنی که با افزایش مقدار جاذب و زمان واکنش بازده حذف COD افزایش و با افزایش دمای واکنش، حذف COD کاهش یافت.

اعتبارسنجی مدل پیشنهادی با استفاده از روش‌های آماری

نتایج آنالیز آماری با استفاده از نرم افزار Design-Expert نشان داد که برای تصفیه پساب جمع آوری شده از ورودی حوضچه API با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب یک مدل درجه ۲ با تبدیل پیشنهادی ریشه دوم پاسخ از طریق مدل‌سازی سطح پاسخ برای نمایش داده‌های تجربی قابل ارائه است. در حالی‌که در مورد پساب خروجی حوضچه، یک مدل خطی بر اساس تجزیه و تحلیل آماری داده‌های مدل سطح پاسخ به دست آمد. با این وجود برای ارزیابی دقت و صحت مدل‌های پیشنهادی می‌بایست آنالیزهای مختلف آماری صورت گیرد تا بتوان با دقت ادعا نمود که مدل‌های حاصله نتایج خطای سیستماتیک و تصادفی در فرایند آزمایش نیستند و مدل قابلیت پشتیبانی نتایج تجربی آزمایش را دارد. بدین منظور و برای ارزیابی دقت مدل‌های پیشنهادی، از چندین روش اعتبارسنجی مانند نمودارهای توزیع طبیعی داده‌ها، نمودارهای باکس-کاکس و غیره استفاده گردید (۲۸). در قدم اول از تجزیه و تحلیل توزیع باقیمانده‌ها به عنوان یک روش شناخته شده برای بررسی صحت یک مدل استفاده گردید. همان‌طور که گزارش شده است اگر خطاهای آزمایشی تصادفی باشند، باقیمانده‌ها (انحراف بین مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل و مقادیر تجربی) از توزیع نرمال پیروی

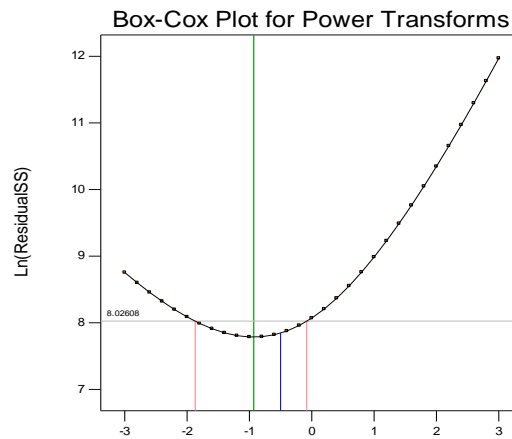
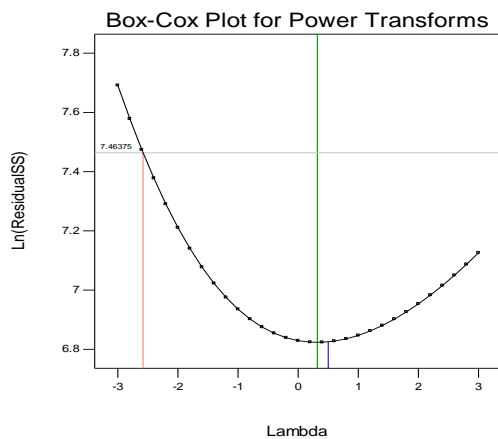
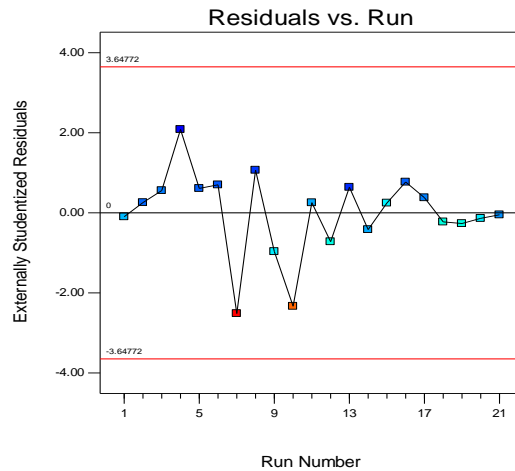
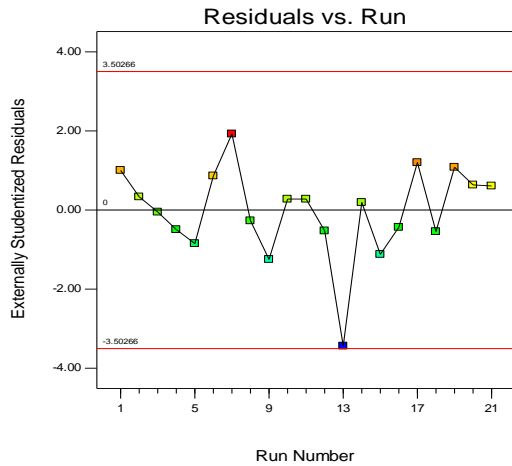


شکل ۲- نمودارهای توزیع طبیعی نتایج تجربی برای تصفیه پساب جمع آوری شده از ورودی (چپ، بالا) و خروجی (راست، بالا) حوضچه و نیز نمودار هیستوگرام توزیع باقیمانده برای تصفیه پساب ورودی (چپ، پایین) و خروجی (راست، پایین) حوضچه با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب و از طریق مکانیسم جذب- واجذب

تصفیه پسابهای جمع آوری شده از ورودی و خروجی حوضچه API با استفاده از کربن فعال به عنوان یک جاذب توانمند و در دسترس از طریق مکانیسم جذب-واجذب اعتبارسنجی گردید، برای تعیین دقت تبدیل‌های ریاضی توصیه‌شده‌ی نرم‌افزار، نمودار باکس-کاکس برای بساط‌های ورودی و خروجی حوضچه تهیه گردید. در واقع نمودار باکس-کاکس مناسب‌ترین تبدیل توانی را که می‌تواند برای داده‌ها اعمال شود را نشان می‌دهد (۳۱). نمودارهای فوق برای پساب‌های ورودی و خروجی حوضچه‌ی API در شکل ۳ نشان داده شده است. در مورد پساب ورودی API، ریشه مربع با لامبدا برابر ۰/۵ و بهترین لامبدا برابر ۰/۳۲ توسط نرم‌افزار توصیه می‌شود در حالی که برای پساب

پس از تایید دقت و صحت مدل‌های پیشنهاد شده برای تصفیه دو پساب جمع آوری شده از حوضچه، برای اطمینان یافتن بیشتر از دقت مدل‌های پیشنهادی سومین راه برای بررسی دقت مدل‌های ارائه شده جهت حذف COD نیز با استفاده از تهیه نمودار باقیمانده‌ها در مقابل آزمون‌های تجربی مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور نمودار باقیمانده‌ها در مقابل آزمون‌های تجربی برای هر دو پساب جمع آوری شده از ورودی و خروجی حوضچه‌ی API در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل ۳ نشان می‌دهد که هر دو نمودار برای پساب ورودی و خروجی حوضچه هیچ الگوی واضحی ندارند و برابر هستند. پراکندگی در بالا و پایین محور x در این شکل‌ها نشان‌دهنده‌ی درست بودن مدل‌های ارائه شده است. پس از آنکه دقت و صحت مدل‌های پیشنهادی توسط نرم افزار برای

خروجی API، معکوس COD با لامبدا برابر ۰/۵- و بهترین لامبدا برابر ۰/۹۳- با استفاده از نرم‌افزار به دست آمد.



شکل ۳- نمودار باقیمانده‌ها در مقابل آزمون‌های تجربی برای تصفیه پساب‌های جمع‌آوری شده از ورودی (چپ، بالا) و خروجی (راست، بالا) حوضچه و نیز نمودارهای باکس-کاکس برای تصفیه پساب ورودی (چپ، پایین) و خروجی (راست، پایین) حوضچه با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب و از طریق مکانیسم جذب-واجذب

گرانشی API (P-value کمتر از ۰/۰۰۰۱) نشان دادند. علاوه بر این، عدم تناسب غیر قابل توجه برای هر دو مدل توصیه شده برای نمایش حذف COD از ورودی و خروجی API نشان داد که مدل به خوبی با داده‌های تجربی برازش می‌کند. قابل توجه است که مقادیر P کمتر از ۰/۰۵ نشان دهنده معنی دار بودن شرایط مدل بود، در حالی که مقدار بیشتر از ۰/۱ معنی دار نبود.

بررسی پایایی مدل پیشنهادی با استفاده از آنالیز واریانس

همانطور که مشخص است در کنار بررسی دقت و صحت یک مدل می‌بایست پایایی مدل نیز مورد ارزیابی و اعتبارسنجی قرار گیرد. براین این منظور مناسبترین آنالیز آماری در دسترس آنالیز واریانس است بنابراین برای اعتبارسنجی بیشتر دقت مدل پیشنهادی و نیز تایید پایایی نتایج، بررسی نتایج ANOVA مدل مورد استفاده قرار گرفت. از این رو، در این راستا، مدل‌های پیشنهادی برای هر دو فاضلاب ورودی و خروجی استخر ثقیل API با روش ANOVA مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج آنالیز ANOVA برای فاضلاب ورودی و خروجی استخر گرانشی API به ترتیب در جدول ۴ و جدول ۵ نشان داده شده است. همانطور که در این جداول نشان داده شده است، مدل‌های توصیه شده حذف COD قابل توجهی را از هر دو فاضلاب ورودی و خروجی از استخر

جدول ۴- نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل سطح پاسخ برای ورودی API

Source	SS ^a	MS ^b	F-Value	P-value	Significance of source
Model	0.49	0.070	19.45	Prob > F	Significant
A	0.073	0.073	20.25	< 0.0001	Significant
B	0.049	0.049	13.54	0.0008	Significant
C	0.017	0.017	4.63	0.0012	Significant
D	0.11	0.11	31.71	0.0001	Significant
AB	0.20	0.20	10.78	< 0.0001	Significant
AC	0.053	0.053	14.70	< 0.0001	Significant
AD	0.20	0.20	55.09	0.0416	Significant
BC	0.02	0.020	5.63	0.0031	Significant
BD	0.049	0.049	13.33	0.0021	Significant
CD	0.056	0.056	15.25	< 0.0001	Significant
Lack of Fit	0.079	0.003	0.49	< 0.0001	Not significant

جدول ۵- نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل سطح پاسخ برای خروجی API

Source	SS ^a	MS ^b	F-Value	P-value	Significance of source
Model	0.57	0.065	24.36	Prob > F	Significant
A	0.22	0.22	59.91	< 0.0001	Significant
B	0.11	0.11	31.71	0.003	Significant
C	0.19	0.19	51.74	< 0.0001	Significant
D	0.09	0.09	24.51	< 0.0001	Significant
Lack of Fit	0.09	0.004	0.41	0.001	Not significant

سه‌بعدی برهم‌کنش متغیرهای مختلف برای حذف COD % از ورودی حوضچه API در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حذف COD % با افزایش دوز جاذب در مقدار پ. هاش ثابت افزایش یافته است. با این حال، در یک دوز جاذب ثابت، افزایش مقدار پ. هاش نمی‌تواند به‌طور قابل‌توجهی بر حذف COD % از ورودی حوضچه API تأثیر بگذارد. در مقابل، در یک مقدار جاذب ثابت، حذف COD % با افزایش زمان افزایش می‌یابد، به‌طور مشابه، افزایش مقدار جاذب در یک‌زمان ثابت نیز منجر به افزایش درصد حذف COD از ورودی حوضچه می‌گردد.

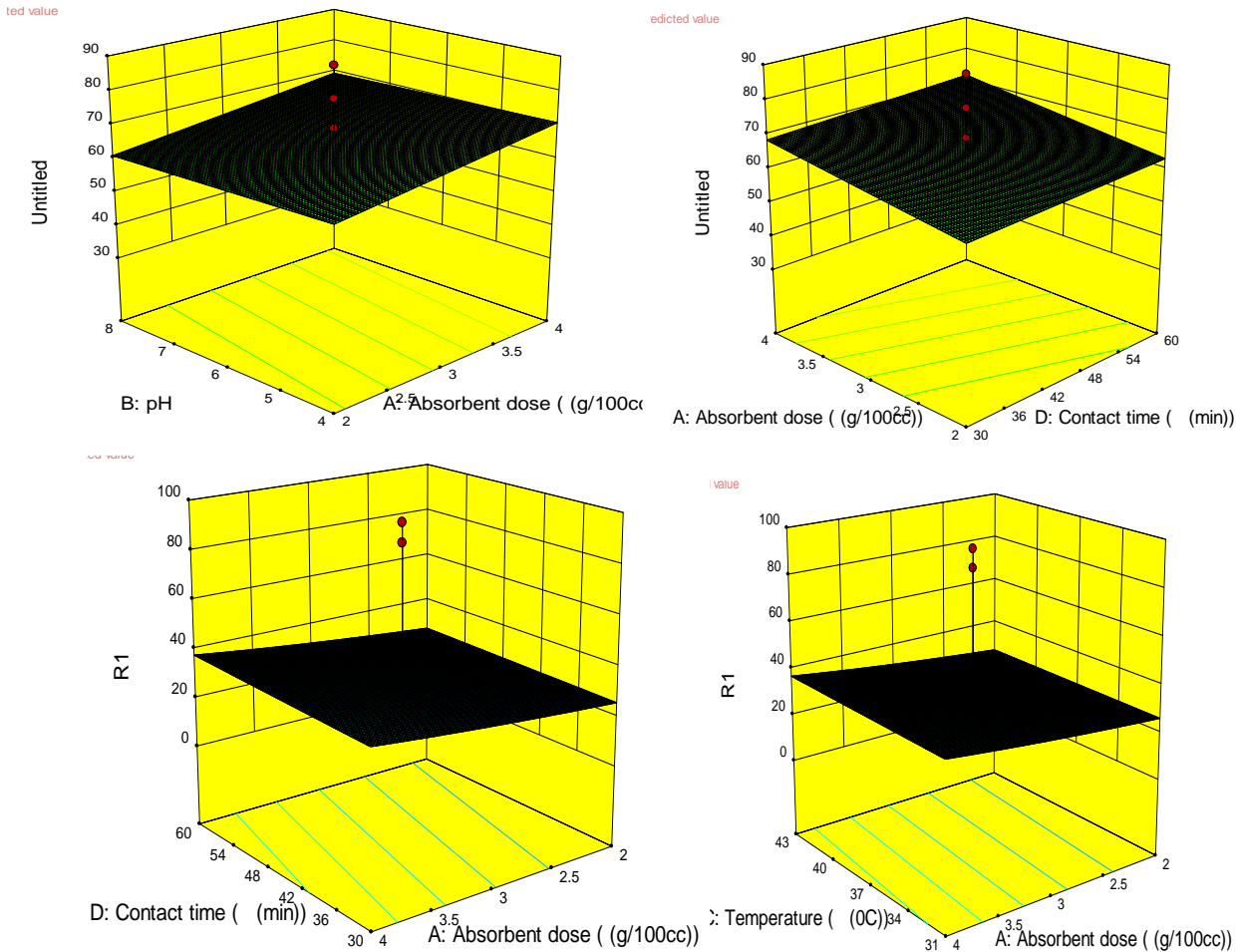
علاوه بر این، نمودارهای سه‌بعدی برهم‌کنش متغیرهای مختلف بر حذف COD % از خروجی حوضچه API نیز تهیه شد و نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داده شده در شکل ۴ حاکی از آن است که برهم‌کنش قابل‌توجهی بین متغیرها وجود ندارد. عدم وجود اثر برهم‌کنش بر فرآیند جذب از پساب خروجی حوضچه صحت مدل خطی پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار را برای حذف COD از خروجی حوضچه API تأیید می‌کند. نمودارهای سه‌بعدی نشان می‌دهد که اثر برهم‌کنش قابل توجهی برای حذف COD از نمونه‌های جمع‌آوری شده از خروجی حوضچه وجود ندارد و بنابراین می‌توان از اثرات ناچیز مشاهده شده در این مورد چشم‌پوشی نمود. ضمن اینکه در مورد نمونه‌های جمع‌آوری شده از ورودی حوضچه نیز باید گفت که یکی از پارامترهای

بررسی تأثیر برهم‌کنش بین پارامترهای مؤثر در بازده فرآیند تصفیه پساب

همانطور که می‌دانیم وقتی دو یا چند پارامتر در یک فرآیند مؤثر هستند، تعیین شرایط بهینه‌ی دقیق با روش مرسوم بهینه‌سازی یک-عامل-در-یک-زمان بسیار دشوار است زیرا در این شرایط علاوه بر اینکه یک فاکتور به خودی خود می‌تواند بر پاسخ مؤثر واقع شود، اثر هر فاکتور بر فاکتور دیگر و به عبارت دیگر برهم‌کنش بین فاکتورها نیز بر پاسخ اثر به‌سزایی دارد. این درحالی است که روش مرسوم بهینه‌سازی یک-عامل-در-یک-زمان تمامی پارامترهای مؤثر بر یک فرآیند را مستقل از هم در نظر می‌گیرد و اثرات متقابل پارامترها بر یکدیگر و بر پاسخ را نادیده در نظر گرفته و ناچیز می‌داند. درحالی نتایج آزمایشات تجربی نشان می‌دهد که پارامترهای مختلف بر یکدیگر اثرات برهم‌کنشی داشته و این برهم‌کنش بین پارامترهای مختلف بر میزان پاسخ اثرات چشمگیری می‌گذارد. بنابراین به‌منظور بررسی برهم‌کنش بین عوامل مختلف که بر حذف COD از ورودی و خروجی حوضچه API تأثیر می‌گذارند، نمودارهای سه‌بعدی توسط نرم‌افزار Design-Expert تهیه شدند. نمودارهای سه‌بعدی تأثیر دو عامل را بر پاسخ در یک محدوده در سطح طراحی نشان می‌دهند. از سوی دیگر، در نمودارهای سه‌بعدی، حذف COD با در نظر گرفتن دو عامل در یک‌زمان مورد مطالعه قرار می‌گیرد و دیگری در یک مقدار ثابت نگه‌داشته می‌شود (۱). نمودارهای

و مقدار جاذب (هزینه) علی‌رغم اینکه سطح پاسخ معمولی به خود می‌گرفت ولی بازده حذف تنها ۶ درصد بهبود می‌یافت که با در نظر گرفتن فاکتورهای زمان و هزینه از افزایش محدوده‌ها خودداری گردید.

اساسی در انجام آزمایش و بهینه‌سازی روش در نظر گرفتن محدودیت‌های اقتصادی و نیز صرفه‌جویی در زمان می‌باشد. در صورتی که محدوده‌ها به مقادیر بالاتر تغییر می‌کردند به عنوان مثال با افزایش مقدار جاذب به ۶ میلی‌گرم از ۴ میلی‌گرم، هزینه افزایش پیدا می‌کرد اما بازده حذف تغییر شگفتی نمی‌یافت در واقع با افزایش محدوده زمانی



شکل ۴- نمودارهای سه‌بعدی برهم‌کنش متغیرهای مختلف برای حذف COD از پساب ورودی (بالا) و خروجی (پایین) حوضچه با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب و از طریق مکانیسم جذب-واجذب.

روش سطح پاسخ بر اساس طراحی CCD از نوع I-optimal برای بهینه‌سازی شرایط واکنش جذب از پساب ورودی و خروجی حوضچه API انجام شد. نتایج برای بهینه‌سازی حذف COD از ورودی حوضچه API در شکل ۹ نشان داده شده است که شرایط بهینه را به شرح زیر نشان می‌دهد: دوز جاذب برابر ۳/۴ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر، دما برابر ۳۲ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۵/۶ و زمان تماس معادل ۳۶ دقیقه. در شرایط بهینه توصیه‌شده نرم‌افزار، نرم‌افزار پیش‌بینی کرد که حدود ۶۵/۸ درصد از COD ورودی حوضچه API را می‌توان با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب حذف کرد. برای پساب جمع‌آوری شده از ورودی حوضچه API، شرایط بهینه را به شرح زیر توسط نرم‌افزار پیشنهاد گردید: مقدار گرم کربن فعال برابر ۴ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر،

بهینه‌سازی چند متغیره

مطابق تحقیقات انجام شده می‌توان گفت که روش سطح پاسخ یکی از قوی‌ترین و توانمندترین فن‌ها برای بررسی و بهینه‌سازی چند متغیره فرآیندها می‌باشد زیرا در این روش علاوه بر اثرات پارامترهای اصلی بر پاسخ، اثر برهم‌کنش بین پارامترها نیز بر پاسخ فرایند در نظر گرفته می‌شود و دستیابی به شرایط بهینه واکنش با در نظر گرفتن همزمان همه عوامل موثر بر پاسخ و با تعداد آزمایشات بسیار محدود که آن را از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه می‌کند، امکان پذیر می‌گردد. نکته قابل توجه این است که نتایج حاصل از روش بهینه‌سازی سطح پاسخ به مراتب دقیق‌تر از روش مرسوم بهینه‌سازی فرآیندها با استفاده از متدولوژی یک پارامتر در یک‌زمان است. از این‌رو،

دوم با رسم t/q_t به عنوان تابعی از زمان رسم گردید در حالی که منحنی مدل جنبشی Elovich با رسم q_t در مقابل $\ln t$ ترسیم شد. علاوه بر این، مدل انتشار درون ذره‌ای با رسم q_t به عنوان تابعی از $t^{1/2}$ به دست آمد. نتایج ارزیابی جنبشی برای فرآیند جذب بر روی پساب ورودی و خروجی حوضچه ثقلی API به ترتیب در شکل ۵ و شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس این نمودارها، سینتیک جذب برای حذف COD از ورودی حوضچه API عمده‌تاً با مدل سینتیکی انتشار درون ذره سازگار است زیرا ضریب همبستگی (یعنی $0/99668$) معادله انتشار درون ذره به $1/0$ نزدیکتر ضریب همبستگی مدل شبه مرتبه دوم (ضریب همبستگی $= 0/9437$) و مدل جنبشی ایلوویچ (ضریب همبستگی $= 0/9894$) برای حذف COD از فاضلاب ورودی است. به طور مشابه، حذف COD از فاضلاب جمع‌آوری شده از خروجی حوضچه نیز از مدل سینتیکی انتشار درون ذره پیروی می‌کند. ضریب همبستگی (یعنی $0/9946$) معادله انتشار درون ذره به $1/0$ نزدیکتر ضریب همبستگی مدل شبه مرتبه دوم (ضریب همبستگی $= 0/9014$) و مدل جنبشی ایلوویچ (ضریب همبستگی $= 0/9649$) برای حذف COD از فاضلاب خروجی است.

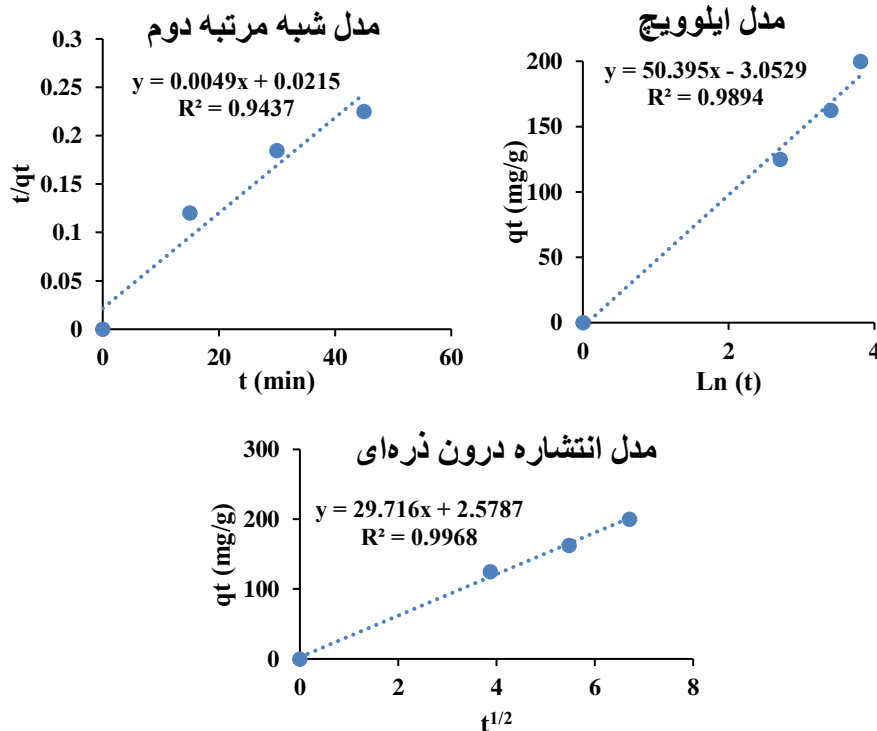
دما برابر 37 درجه سانتی‌گراد، pH هاش برابر 6 و زمان تماس معدل 58 دقیقه، در شرایط بهینه‌ی توصیه‌شده‌ی نرم‌افزار، پیش‌بینی می‌گردد که حدود 93 درصد از محتوای COD خروجی حوضچه‌ی API را می‌توان با به‌کارگیری کربن فعال به‌عنوان جاذب حذف کرد.

بررسی سینتیک فرآیند جذب

برای تعیین مشخصه‌ی مرحله‌ی کنترل سرعت واکنش‌های فرآیند جذب در طول حذف COD از پساب حوضچه ثقلی API با استفاده از جاذب کربن فعال، مدل‌های سینتیکی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه دوم، Elovich و انتشار درون ذره‌ای بررسی گردیده و میزان خطی بودن (R^2) به‌عنوان معیار برای تعیین این مهم که کدام مدل توانایی بیشتری در تبیین داده‌های تجربی دارد، استفاده شد (۵، ۱۴). برای انجام این کار ظرفیت جذب در زمان t (یعنی q_t) محاسبه شد. در این راستا ظرفیت جذب در زمان معین (q_t) به صورت زیر بدست آمد:

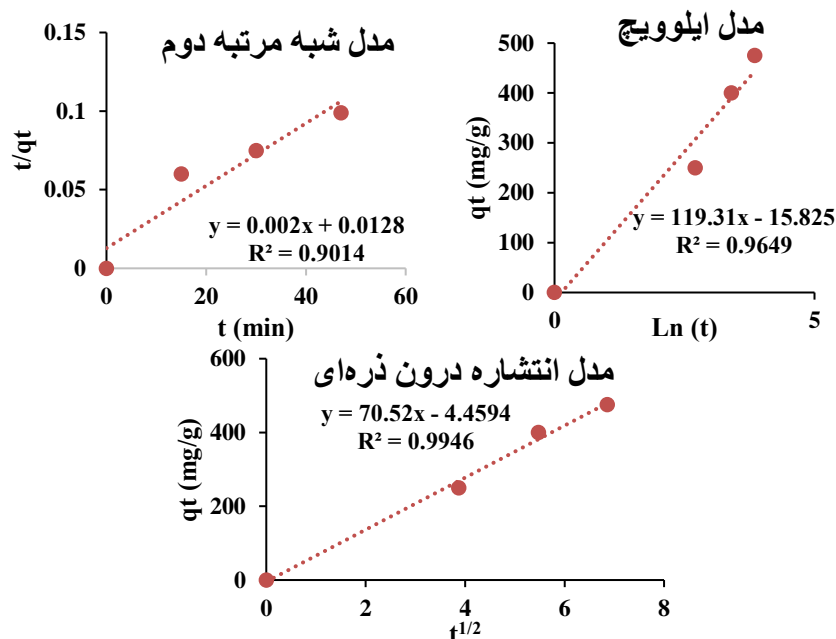
$$q_t = (C_0 - C_t/m) \times V$$

که در آن V (L) حجم محلول و m (g) جرم کربن فعال است. علاوه بر این، C_0 غلظت اولیه mg/L بر حسب C_t غلظت در هر زمان مشخص بر حسب mg/L است. پس از آن، منحنی جنبشی شبه مرتبه



شکل ۵- نتایج مطالعات جنبشی برای تصفیه پساب ورودی حوضچه با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب و از طریق

مکانیسم جذب-وا جذب



شکل ۶- نتایج مطالعات جنبشی برای تصفیه پساب خروجی حوضچه با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب و از طریق مکانیسم جذب-واجذب

نتیجه گیری

در این مطالعه، بهینه‌سازی و مدل‌سازی چند متغیره تصفیه فاضلاب پالایشگاه گاز با استفاده از کربن فعال به عنوان یک جاذب با توان عملیاتی بالا از طریق مکانیسم جذب انجام شد. جاذب با تصویربرداری SEM، FT-IR و XRD تعیین مشخصه شد. علاوه بر این، سطح ویژه جاذب به عنوان یکی از مهم‌ترین عواملی که بر بازده جذب تأثیر می‌گذارد، توسط BET & BJH محاسبه شد و سطح ویژه‌ای به اندازه ۸۹۷ مترمربع بر گرم را برای جاذب نشان داد. عوامل مؤثر بر حذف COD شامل مقدار جاذب، زمان تصفیه، دما و pH با بهینه‌سازی چند متغیری با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش Design-Expert با روش سطح پاسخ (۲۱ اجرا) برای دو نوع پساب پالایشگاه گاز بهینه شد. نتایج برای بهینه‌سازی حذف COD از ورودی حوضچه API در شکل ۹ نشان داده شده است که شرایط بهینه را به شرح زیر نشان می‌دهد: دوز جاذب برابر ۳/۴ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر، دما برابر ۳۲ درجه سانتی‌گراد، pH هاش برابر ۵/۶ و زمان تماس معادل ۳۶ دقیقه. در شرایط بهینه توصیه‌شده‌ی نرم‌افزار، نرم‌افزار پیش‌بینی کرد که حدود ۶۵/۸ درصد از COD ورودی حوضچه‌ی API را می‌توان با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب حذف کرد. برای پساب جمع‌آوری شده از ورودی حوضچه API، شرایط بهینه را به شرح زیر توسط نرم‌افزار پیشنهاد گردید: مقدار گرم کربن فعال برابر ۴ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر، دما برابر ۳۷ درجه سانتی‌گراد، pH هاش برابر ۶ و زمان تماس معادل ۵۸ دقیقه. در شرایط بهینه‌ی توصیه‌شده‌ی نرم‌افزار، پیش‌بینی می‌گردد که حدود ۹۳ درصد از محتوای COD خروجی حوضچه‌ی API را می‌توان با به کارگیری کربن فعال به عنوان جاذب حذف کرد. علاوه بر این، مطالعات سینتیکی برای هر دو پساب جمع‌آوری شده انجام شد. بر

اساس مطالعات انجام شده، سینتیک جذب برای حذف COD از پساب جمع‌آوری شده از ورودی و خروجی حوضچه API عمدتاً با مدل سینتیکی انتشار درون ذره سازگار است زیرا ضریب همبستگی معادله انتشار درون ذره به ۱/۰ نزدیکتر از ضریب همبستگی مدل شبه مرتبه دوم و مدل جنبشی ایلوویچ برای حذف COD از هر دو پساب است.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده پردازی: بیژن هنرور، نادیا اسفندیاری، زهرا عرب ابوسعدی. روش شناسی و تجزیه و تحلیل داده‌ها: حامد باقری، بیژن هنرور. سرپرستی و نگارش پایانی: حامد باقری، بیژن هنرور

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

References

1. Crini G, Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*. 2019 Mar;17(1):145-55.
2. Chai WS, Cheun JY, Kumar PS, Mubashir M, Majeed Z, Banat F, Ho SH, Show PL. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*. 2021 May 10;296:126589.
3. Farhadkhani M, Nikaeen M, Yadegarfar G, Hatamzadeh M, Pourmohammadbagher H, Sahbaei Z, Rahmani HR. Effects of irrigation with secondary treated wastewater on physicochemical and microbial properties of soil and produce safety in a semi-arid area. *Water research*. 2018 Nov 1;144:356-64.
4. Gao Q, Xu J, Bu XH. Recent advances about metal-organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater. *Coordination Chemistry Reviews*. 2019 Jan 1;378:17-31.
5. Bagheria H, Honarvara B, Abbasib M, Esfandiaria N, Aboosadia ZA. Experimental evaluation of Farashband gas refinery wastewater treatment through activated carbon and natural zeolite adsorption process. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*. 2021 Jun 1;225:190-202.
6. Spellman FR, Medders L, Fuller P, Graham G. *Handbook of Risk and Insurance Strategies for Certified Public Risk Officers and Other Water Professionals*. CRC Press; 2021 Oct 19.
7. Liu Y, Ngo HH, Guo W, Peng L, Wang D, Ni B. The roles of free ammonia (FA) in biological wastewater treatment processes: A review. *Environment international*. 2019 Feb 1;123:10-9.
8. Del Rio-Chanona EA, Cong X, Bradford E, Zhang D, Jing K. Review of advanced physical and data-driven models for dynamic bioprocess simulation: Case study of algae-bacteria consortium wastewater treatment. *Biotechnology and bioengineering*. 2019 Feb;116(2):342-53.
9. Li Y, Li M, Xiao K, Huang X. Reverse osmosis membrane autopsy in coal chemical wastewater treatment: Evidences of spatially heterogeneous fouling and organic-inorganic synergistic effect. *Journal of Cleaner Production*. 2020 Feb 10;246:118964.
10. Al-Mamun MR, Kader S, Islam MS, Khan MZ. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019 Oct 1;7(5):103248.
11. Hormozi Jangi SR, Akhond M, Dehghani Z. High throughput covalent immobilization process for improvement of shelf-life, operational cycles, relative activity in organic media and enzymatic kinetics of urease and its application for urea removal from water samples. *Process Biochemistry*. 2020 Mar 1;90:102-12.
12. Hormozi Jangi SR, Akhond M. High throughput urease immobilization onto a new metal-organic framework called nanosized electroactive quasi-coral-340 (NEQC-340) for water treatment and safe blood cleaning. *Process Biochemistry*. 2021 Jun 1;105:79-90.
13. Hormozi Jangi SR, Davoudli HK, Delshad Y, Jangi MR, Jangi AR. A novel and reusable multinanozyme system for sensitive and selective quantification of hydrogen peroxide and highly efficient degradation of organic dye. *Surfaces and Interfaces*. 2020 Dec 1;21:100771.
14. Ahmed SF, Mofijur M, Nuzhat S, Chowdhury AT, Rafa N, Uddin MA, Inayat A, Mahlia TM, Ong HC, Chia WY, Show PL. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. *Journal of hazardous materials*. 2021 Aug 15;416:125912.
15. Zhu W, Lin Y, Kang W, Quan H, Zhang Y, Chang M, Wang K, Zhang M, Zhang W, Li Z, Wei H. An aerogel adsorbent with bio-inspired interfacial adhesion between graphene and MoS₂ sheets for water

- treatment. Applied Surface Science. 2020 May 15;512:145717.
16. Lingamdinne LP, Koduru JR, Karri RR. A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification. Journal of environmental management. 2019 Feb 1;231:622-34.
 17. Abdi, J., & Abedini, H. (2020). MOF-based polymeric nanocomposite beads as an efficient adsorbent for wastewater treatment in batch and continuous systems: Modelling and experiment. Chemical Engineering Journal, 400, 125862.
 18. Saleh TA. Protocols for synthesis of nanomaterials, polymers, and green materials as adsorbents for water treatment technologies. Environmental Technology & Innovation. 2021 Nov 1;24:101821.
 19. Moazed H, Viraraghavan T. Removal of oil from water by bentonite organoclay. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. 2005 Apr;9(2):130-4.
 20. Aliyu UM, El-Nafaty UA, Muhammad IM. Oil removal from crude oil polluted water using banana peel as sorbent in a packed column. Journal of Natural Sciences Research. 2015;5(2):157-62.
 21. Mowla D, Karimi G, Salehi K. Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of oil from salty waters in a fixed bed of commercial organoclay/sand mixture. Chemical Engineering Journal. 2013 Feb 15;218:116-25.
 22. Weremfo A, Abassah-Oppong S, Adulley F, Dabie K, Seidu-Larry S. Response surface methodology as a tool to optimize the extraction of bioactive compounds from plant sources. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2023 Jan 15;103(1):26-36.
 23. Asgher M, Arshad S, Qamar SA, Khalid N. Improved biosurfactant production from *Aspergillus niger* through chemical mutagenesis: characterization and RSM optimization. SN Applied Sciences. 2020 May;2(5):1-1.
 24. Tripathi M, Bhatnagar A, Mubarak NM, Sahu JN, Ganesan P. RSM optimization of microwave pyrolysis parameters to produce OPS char with high yield and large BET surface area. Fuel. 2020 Oct 1;277:118184.
 25. Pereira LM, Milan TM, Tapia-Blácido DR. Using Response Surface Methodology (RSM) to optimize 2G bioethanol production: A review. Biomass and Bioenergy. 2021 Aug 1;151:106166.
 26. Bansal RC, Goyal M. Activated carbon adsorption. CRC press; 2005 May 24.
 27. Nguyen XC, Ly QV, Nguyen TT, Ngo HT, Hu Y, Zhang Z. Potential application of machine learning for exploring adsorption mechanisms of pharmaceuticals onto biochars. Chemosphere. 2022 Jan 1;287:132203.
 28. Akhond M, Hormozi Jangi SR, Barzegar S, Absalan G. Introducing a nanozyme-based sensor for selective and sensitive detection of mercury (II) using its inhibiting effect on production of an indamine polymer through a stable n-electron irreversible system. Chemical Papers. 2020 Apr;74(4):1321-30.
 29. Noshadi I, Amin NA, Parnas RS. Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: optimization using response surface methodology (RSM). Fuel. 2012 Apr 1;94:156-64.
 30. Zhang Y, Liu P, Jiang L, Jiangbo G, Yang X. Following performance of solid particle and liquid phases inside a hydrocyclone. International Journal of Coal Preparation and Utilization. 2021 Oct 3;41(10):693-710.
 31. Chaudhary A, Sharma S, Verma A. Optimization of WEDM process parameters for machining of heat treated ASSAB'88 tool steel using Response surface methodology (RSM). Materials Today: Proceedings. 2022 Jan 1;50:917-22.
 32. Zahmatkesh S, Far SS, Sillanpää M. RSM-D-optimal modeling approach for COD removal from low strength wastewater by microalgae, sludge, and activated carbon-case study mashhad. Journal of Hazardous Materials Advances. 2022 Aug 1;7:100110.
 33. Wang J, Wang S, Chen C, Hu J, He S, Zhou Y, Zhu H, Wang X, Hu D, Lin J. Treatment of hospital wastewater by electron

- beam technology: Removal of COD, pathogenic bacteria and viruses. *Chemosphere*. 2022 Dec 1;308:136265.
34. Hu R, Liu Y, Zhu G, Chen C, Hantoko D, Yan M. COD removal of wastewater from hydrothermal carbonization of food waste: Using coagulation combined activated carbon adsorption. *Journal of Water Process Engineering*. 2022 Feb 1;45:102462.
 35. Boulahbal M, Malouki MA, Canle M, Redouane-Salah Z, Devanesan S, ALSalhi MS, Berkani M. Removal of the industrial azo dye crystal violet using a natural clay: Characterization, kinetic modeling, and RSM optimization. *Chemosphere*. 2022 Nov 1;306:135516.
 36. Gupta S, Patel P, Mondal P. Biofuels production from pine needles via pyrolysis: Process parameters modeling and optimization through combined RSM and ANN based approach. *Fuel*. 2022 Feb 15;310:122230.
 37. Kumari B, Tiwary RK, Yadav M. Non linear regression analysis and RSM modeling for removal of Cr (VI) from aqueous solution using PANI@ WH composites. *Materials Chemistry and Physics*. 2022 Oct 15;290:126457.
 38. Mahmodi K, Mostafaei M, Mirzaee-Ghaleh E. Detecting the different blends of diesel and biodiesel fuels using electronic nose machine coupled ANN and RSM methods. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2022 Jun 1;51:101914.
 39. Beyan SM, Prabhu SV, Sissay TT, Getahun AA. Sugarcane bagasse based activated carbon preparation and its adsorption efficacy on removal of BOD and COD from textile effluents: RSM based modeling, optimization and kinetic aspects. *Bioresource Technology Reports*. 2021 Jun 1;14:100664.
 40. Kermani V, Hashemabadi SH. Numerical analysis and RSM modeling of microthermal flowmeter performance. *International Journal of Thermal Sciences*. 2022 Sep 1;179:107626.
 41. Parsaee Z, Karachi N, Abrishamifar SM, Kahkha MR, Razavi R. Silver-choline chloride modified graphene oxide: Novel nano-bioelectrochemical sensor for celecoxib detection and CCD-RSM model. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018 Jul 1;45:106-15.
 42. Chen LC, Teo TA, Liu CL. The geometrical comparisons of RSM and RFM for FORMOSAT-2 satellite images. *Photogrammetric Engineering & Remote Sensing*. 2006 May 1;72(5):573-9.
 43. Brown D. A mathematical model of the Gac/Rsm quorum sensing network in *Pseudomonas fluorescens*. *Biosystems*. 2010 Sep 1;101(3):200-12.
 44. Mahmodi K, Mostafaei M, Mirzaee-Ghaleh E. Detecting the different blends of diesel and biodiesel fuels using electronic nose machine coupled ANN and RSM methods. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2022 Jun 1;51:101914.
 45. Jo K, Jo Y, Suhr JK, Jung HG, Sunwoo M. Precise localization of an autonomous car based on probabilistic noise models of road surface marker features using multiple cameras. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*. 2015 Jul 16;16(6):3377-92.
 46. Taylor KE, Stouffer RJ, Meehl GA. An overview of CMIP5 and the experiment design. *Bulletin of the American meteorological Society*. 2012 Apr;93(4):485-98.
 47. Chen VC, Tsui KL, Barton RR, Meckesheimer M. A review on design, modeling and applications of computer experiments. *IIE transactions*. 2006 Apr 1;38(4):273-91.
 48. Chen VC, Tsui KL, Barton RR, Meckesheimer M. A review on design, modeling and applications of computer experiments. *IIE transactions*. 2006 Apr 1;38(4):273-91.
 49. Franceschini G, Macchietto S. Model-based design of experiments for parameter precision: State of the art. *Chemical Engineering Science*. 2008 Oct 1;63(19):4846-72.
 50. Boroujerdi R, Paul R. Introducing Graphene-Indium Oxide Electrochemical Sensor for Detecting Ethanol in Aqueous Samples with CCD-RSM Optimization. *Chemosensors*. 2022 Jan 24;10(2):42.
 51. Mokhtar A, Abdelkrim S, Boukoussa B, Hachemaoui M, Djelad A, Sassi M,

- Abboud M. Elimination of toxic azo dye using a calcium alginate beads impregnated with NiO/activated carbon: Preparation, characterization and RSM optimization. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023 Feb 9:123582.
52. Fajdek-Bieda A, Perec A, Radomska-Zalas A. Application of RSM Method for Optimization of Geraniol Transformation Process in the Presence of Garnet. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023 Jan 31;24(3):2689.
53. Mali P, Kamble P, Aware C, Suryawanshi S, Jadhav J. Extraction optimization of anti-Parkinson's medication L-DOPA and bioactive compounds from *Mucuna atropurpurea* (Roxb.) Wight & Arn. with biomedical potential: RSM based desirability function approach. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*. 2023 Apr 1;34:100451.