

## کارایی روش سطح پاسخ در بهینه سازی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با کربن فعال در حذف ترکیبات نفتی از منابع آب زیرزمینی

سجاد مظلومی<sup>۱،۲</sup>، رامین نبی زاده نودهی<sup>۱\*</sup>، محمد نوری سپهر<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران ۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده

بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۲۱ ۸۸۹۵۴۹۱۴ فکس: ۰۲۱ ۸۸۹۵۰۱۸۸ ایمیل: rnabizadeh@tums.ac.ir

### چکیده

**زمینه و هدف:** به دلیل رشد جمعیت و افزایش نیاز به منابع آبی و همچنین توسعه صنعت این منابع تحت تاثیر آلودگی‌های متفاوتی قرار گرفته اند. یک دسته از این آلاینده‌ها ترکیبات نفتی می‌باشد که می‌تواند حاوی ترکیبات خطرناکی مانند BTEX باشد. این ترکیبات می‌تواند اثرات بهداشتی نامطلوب بسیاری داشته باشد.

**روش کار:** در این مطالعه از کربن فعال به همراه فرآیند ازن زنی جهت حذف ترکیبات نفتی از نمونه‌های آب استفاده شد. نمونه برداری از منابع آب زیرزمینی نزدیک پالایشگاه نفت تهران انجام گرفت. دوزاژ کربن فعال برابر با ۳/۰/۵ و ۵/۵ گرم بر لیتر و مقدار جریان گاز ازن تزریقی برابر با ۲/۵ L/min بود. از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Behnken جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف ترکیبات نفتی) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. از آنالیز واریانس (ANOVA) به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد.

**یافته‌ها:** مقدار بالای  $R^2$  (۰/۹۸) نشان می‌دهد که حذف COD می‌تواند بوسیله این مدل تعریف شود. اگر چه مقدار  $R^2_{adjusted}$  (۰/۹۶) کمتر از مقدار  $R^2$  می‌باشد، اما می‌توان استنتاج کرد که مدل، داده‌های آزمایشات را به صورت رضایت بخش متناسب کرده است.

**نتیجه گیری:** استفاده از یک اکسیدان به همراه کربن فعال می‌تواند راندمان حذف ترکیبات آلی را افزایش دهد. در این مطالعه مشاهده شد که با افزودن کربن فعال به عنوان یک کاتالیست به همراه فرآیند ازن زنی، راندمان حذف ترکیبات نفتی به شدت افزایش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** آب زیرزمینی، ترکیبات نفتی، ازن، روش سطح پاسخ

پذیرش: ۹۲/۴/۱

دریافت: ۹۲/۲/۴

### مقدمه

آب زیرزمینی یک منبع آب مطمئن جهت شرب در بسیاری از جوامع می‌باشد و نقش مهمی در توسعه پایدار ایفا می‌کند. طبق آمار رسمی مقدار برداشت آب از منابع آب زیرزمینی در ایران برابر ۷/۰۴۸۱/۷ میلیون متر مکعب در سال گزارش شده است (۱). با توجه به افزایش رشد جمعیت، نیاز به منابع آب سالم

نیز افزایش یافته است همین امر اهمیت نظارت بر کیفیت منابع آب سالم محدود را افزایش می‌دهد (۲). یکی از این دسته آلاینده‌ها ترکیبات نفتی می‌باشند، ترکیبات خطرناک نفت از جمله بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن (که به مجموع آنها<sup>۱</sup> BTEX گفته می‌شود) مواجهه با آنها می‌تواند سبب آسیب به

<sup>۱</sup> Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene

سیستم اعصاب مرکزی و دستگاه تنفس شود (۳). هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک به تواتر در منابع آب زیرزمینی مختلف شناسایی شده‌اند. سازمان محیط زیست آمریکا این ترکیبات را به‌خاطر سمیت و پتانسیل سرطانزایی آنها برای انسان و گونه‌های حیوانی مورد توجه خاص قرار داده است (۴).

یکی از مهمترین منابع انتشار این آلاینده‌ها به منابع آبی، نشت از تانک‌های ذخیره، استخراج، پالایشگاه‌ها و ایستگاه‌های توزیع می‌باشد (۵). روش‌های متنوعی برای حذف ترکیبات نفتی از منابع آب وجود دارد که از این دسته روش‌ها می‌توان به هوادهی، فرآیندهای جذب به کمک کربن فعال، اکسیداسیون به کمک برخی اکسیدان‌ها و همچنین روش‌های بیولوژیکی اشاره کرد (۵،۶). هر چند که روش‌های بیولوژیکی شرایط سازگاری بیشتری با محیط زیست دارد، اما محدودیت‌هایی مانند عدم سازگاری سریع میکروارگانیسم‌ها جهت حذف این ترکیبات، حضور پذیرنده‌های الکترون و همچنین وجود ترکیبات سمی استفاده از این روش‌ها را محدود نموده است (۶).

استفاده از روش‌های تصفیه جایگزین جهت حذف این ترکیبات ضروری به نظر می‌آید و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs<sup>۱</sup>)، که شامل استفاده از گزینه‌های مختلف مانند ازن زنی، پراکسید هیدروژن، UV و برخی نیمه رساناها (مانند دی اکسید تیتانیوم) می‌تواند فرآیند حذف این ترکیبات را ارتقا دهد (۷-۹). مهمترین دلیل استفاده این روش‌ها مشارکت در تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل (OH<sup>°</sup>) می‌باشد که می‌تواند با دامنه وسیعی از آلاینده‌های آلی وارد واکنش شده و آن‌ها را به محصولات بی‌ضرر تبدیل کند (۱۰).

ازن زنی به عنوان یک روش موثر جهت حذف بسیاری از آلاینده‌های مقاوم به اثبات رسیده است (۱۱). ازن یک اکسیدان بسیار قوی می‌باشد که می‌تواند

به‌صورت مستقیم با آلاینده‌های داخل آب وارد واکنش شده و یا به رادیکال آزاد هیدروکسیل که یک اکسیدکننده قوی‌تر می‌باشد تبدیل شود. تجزیه ازن در آب خالص می‌تواند به صورت واکنش آن با OH<sup>-</sup> صورت بگیرد و این واکنش منجر به تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل شود (۱۲). با توجه به اثبات نقش کاتالیزوری کربن فعال در تغییر شکل ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل، مطالعات فراوانی جهت بهبود کارایی ازن/کربن فعال در مقیاس صنعتی انجام گرفته است (۱۳). فعالیت کربن فعال به عنوان یک کاتالیست در فرآیند ازن زنی به‌خاطر افزایش پتانسیل ازن در حذف ترکیبات آلی به وسیله تخریب ازن به رادیکال هیدروکسیل می‌باشد (۱۳). هر چند که کارایی ازن به تنهایی برای حذف ترکیبات نفتی (TPHs<sup>۲</sup>) کم می‌باشد. به هر حال استفاده همزمان کربن فعال و ازن در تجزیه آلاینده‌های آلی یک واکنش سینرژیستی بوده که منجر به افزایش طول عمر کربن فعال در طول فرآیند و کاهش ازن مورد نیاز می‌شود. همچنین در این روش در مقایسه با استفاده از ازن و یا کربن فعال به تنهایی، زمان مورد نیاز جهت تکمیل فرآیند کاهش خواهد یافت. وجود همین مشخصات استفاده از این فرآیند را از لحاظ اقتصادی توجیه می‌کند (۱۴). در این مطالعه از فرآیند تلفیقی ازن زنی به همراه کربن فعال گرانوله اصلاح شده جهت حذف ترکیبات نفتی از منابع آب زیرزمینی پرداخته شده است.

### روش کار

این مطالعه یک نوع مطالعه تحلیلی به منظور تعیین عملکرد ازن زنی به همراه کربن فعال گرانوله تحت عنوان فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی (COP<sup>۳</sup>) جهت حذف ترکیبات نفتی از منابع آب زیرزمینی بود.

<sup>۲</sup> Total Petroleum Hydrocarbons

<sup>۳</sup> Catalyst Oxidation Process

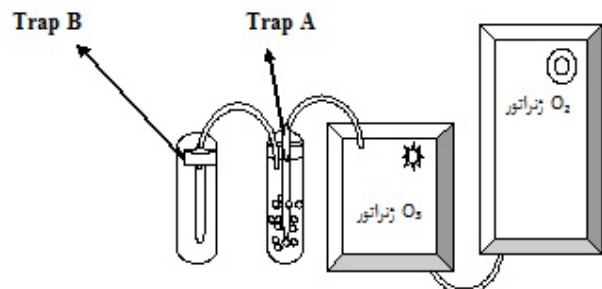
<sup>۱</sup> Advanced Oxidation Processes

### نمونه برداری

نمونه‌های آب ا از چاه‌های پایش اطراف پالایشگاه نفت تهران برداشته شدند. نمونه‌برداری به صورت لحظه‌ای و به کمک سیستم پمپاژ موجود بر روی یکی از چاه‌های پایش انجام گرفت. سپس نمونه‌ها تحت شرایط استاندارد به آزمایشگاه جهت استفاده در راکتور  $AC^1/O_3$  انتقال داده شدند.

### روش اکسیداسیون کاتالیستی

راکتور مورد استفاده (شکل ۱) به صورت یک استوانه با حجمی برابر با ۱۰۰۰ میلی لیتر با قطر داخلی ۶/۵ سانتیمتر و طول ۶۰ سانتیمتر بود. از همین راکتور به عنوان محفظه اکسیداسیون استفاده شد. همانطور که از شکل ۱ پیداست این راکتور تحت شرایط بسته<sup>۲</sup> در فرآیند COP با دوزهای مختلف کربن فعال و زمان‌های متفاوت ازن زنی جهت تصفیه نمونه‌های آب آلوده به TPHs استفاده شد.



شکل ۱. شمایی کلی از راکتور COP

بهره‌برداری از راکتور در دمای اتاق انجام گرفت و در هر مرحله از کار با مقدار ۲۵۰ CC آب آلوده بهره‌برداری شد. قبل از انجام آزمایشات از هیدروکسید سدیم (NaOH) ۳۰٪ و اسید سولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ۹۸٪ جهت تعدیل و تنظیم pH های مختلف نمونه‌های آب استفاده شد. بر مبنای مدل طراحی و مطالعات انجام گرفته (۱۵) مقدار دوزهای کربن فعال برابر با ۳، ۵/۵ و ۵ گرم استفاده شد. مقدار جریان

گاز ازن تزریقی برابر با ۲/۵ L/min انجام گرفت که غلظت گاز ازن تولیدی دستگاه برابر ۱۲ mg/min اندازه گیری شد. کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه بصورت کربن فعال تجاری ۲۰۰۰ و از شرکت Jacobi Carbons تهیه گردید. مشخصات کلی کربن فعال مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. مشخصات عمومی کربن فعال استفاده شده (۱۶)

پارامتر	مقدار
قطر ذره	مش ۲۰*۵۰ (۰/۳-۰/۸۵ mm)
عدد ید	min. ۱۰۰۰ mg/g
مقدار کل خاکستر	max. ۱۳٪
سطح	۱۰۵۰ m <sup>2</sup> /g
حجم کل خلل و فرج	۱/۰۴ cm <sup>3</sup> /g
دانسیته ظاهری	۴۸۰ kg/m <sup>3</sup>
عدد متیلن بلو	۲۸۰ mg/g

### روش طراحی نمونه و آنالیز داده‌ها

از روش سطح پاسخ<sup>۳</sup> (RSM) بر مبنای طراحی Box-Behnken جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف TPHs) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل دوز جاذب (X<sub>۱</sub>), pH (X<sub>۲</sub>) و زمان ازن زنی (X<sub>۳</sub>) بود که در سه سطح حداقل، متوسط و ماکزیمم به صورت -۱، ۰، +۱ با پنج تکرار نقطه مرکزی در جدول ۲ ارائه شده است. متغیر وابسته در این مطالعه راندمان حذف ترکیبات نفتی (TPHs) می‌باشد.

بر مبنای اثرات متقابل فاکتورها در ۳ سطح با ۳ فاکتور و تعداد ۵ تکرار در نقطه مرکزی (جهت تخمین درصد خطای مجموع مربعات)، مجموع کل آزمایشات در روش طراحی Box-Behnken برابر با ۱۵ آزمایش می‌باشد. از داده‌های روش طراحی Box-Behnken جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چند جمله‌ای درجه دوم به صورت زیر استفاده شد.

<sup>1</sup> Activated Carbon

<sup>2</sup> Batch

<sup>3</sup> Response Surface Methodology

جدول ۳. طراحی آزمایش و نتایج آن

مرحله آزمایش	دوز جاذب (g/L)	زمان (min)	pH	درصد حذف TPHs
۱	۳	۵۵	۲	۴۹
۲	۵/۵	۵۵	۷	۶۳
۳	۰/۵	۵	۷	۴۰
۴	۰/۵	۳۰	۱۲	۵۸
۵	۰/۵	۳۰	۲	۴۱
۶	۳	۵	۲	۳۸
۷	۳	۵۵	۱۲	۷۰
۸	۰/۵	۵۵	۷	۴۴
۹	۳	۳۰	۷	۵۲
۱۰	۵/۵	۵	۷	۴۴
۱۱	۳	۳۰	۷	۵۴
۱۲	۳	۳۰	۷	۴۹
۱۳	۳	۵	۱۲	۵۴
۱۴	۵/۵	۳۰	۲	۵۱
۱۵	۵/۵	۳۰	۱۲	۷۸

با بکارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله زیر که نشان‌دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کدگذاری شده است، به دست آمد:

$$\text{TPH حذف} = +۵۱/۷۷ + ۶/۶۳A + ۶/۲۵B + ۱۰/۱۳C + ۳/۷۵AB + ۲/۵AC - ۴/۱۰B^2 + ۵/۱۵C^2$$

با این توصیف که A برابر دوز جاذب (g/L)، B برابر با زمان (min) و C برابر با مقدار pH نمونه‌ها می‌باشد. جهت تعیین کیفیت مدل چند جمله‌ای ارائه شده از ضریب  $R^2$  و  $R^2_{\text{adjusted}}$  استفاده شد. از آنالیز واریانس (ANOVA) به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد. جهت درک بهتر اثرات منفرد و برهم‌کنش متغیرها از پلات‌های سه بعدی (3D) و دو بعدی سطح (2D) استفاده شد (شکل ۵-۲).

در شکل ۲ از یک پلات ۲ بعدی جهت تعیین مقدار حذف ترکیبات نفتی با گذشت زمان در دوزهای مختلف کربن فعال نشان داده شده است.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2$$

جدول ۲. متغیرهای مستقل و محدود و سطوح مقادیر تجربی آن‌ها

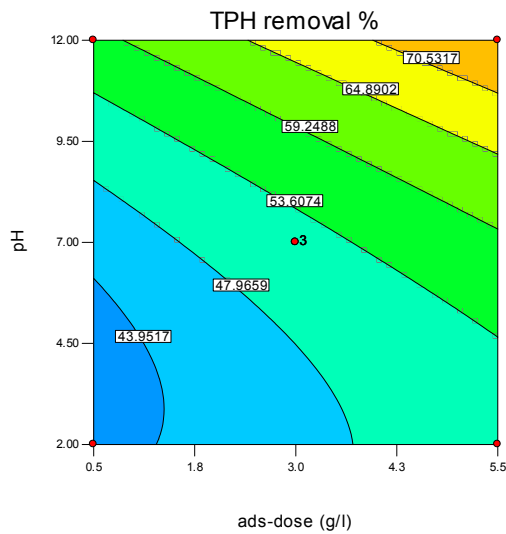
متغیر	نماد	-۱	۰	+۱
جاذب (g/l)	$X_1$	۰/۵	۳	۵/۵
زمان (min)	$X_2$	۵	۳۰	۵۵
pH	$X_3$	۲	۷	۱۲

### آنالیز

بر مبنای اهداف مد نظر، ابتدا pH مورد نظر تعدیل شد. سپس مقدار TPH نمونه‌های آب بر اساس شاخص COD قبل و بعد از اکسیداسیون آنالیز و تعیین مقدار شد (۱۷). در ابتدا می‌بایست که مقدار ازن تولیدی دستگاه تولید ژنراتور سنجیده می‌شد. برای این منظور از روش استاندارد E ۲۳۵۰ ارائه شده در استاندارد متد استفاده شد که در این روش مقدار ازن تولیدی توسط یدید پتاسیم جذب شده و تولید رنگ خرمایی می‌کند، سپس با کمک تیوسولفات تا تغییر رنگ به رنگ سفید تیتراسیون انجام می‌گیرد (۱۸).

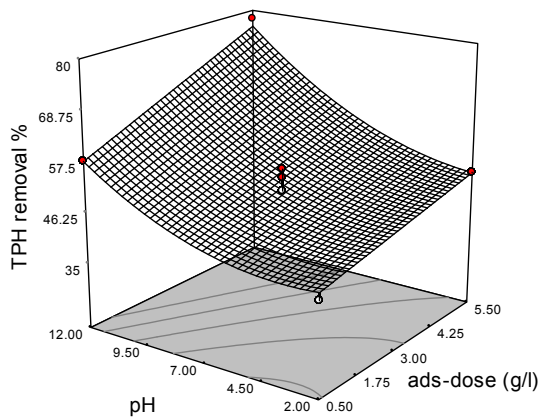
### یافته‌ها

مقادیر pH و COD نمونه‌های آب به ترتیب برابر با ۶/۸ و ۱۸۰ mg/l بود. در هر مرحله از آزمایش مقدار ۲۵۰ ml از نمونه آب در راکتور مورد نظر بعد از افزودن مقادیر کربن فعال ازن زنی می‌شد. بر اساس طراحی مدل تجربی ارائه شده در جدول ۳، بعد از تعدیل pH مورد نظر و سپس افزودن مقادیر تعیین شده کربن فعال، برای مدت زمان مشخصی ازن زنی انجام می‌گرفت و در پایان مقادیر COD باقیمانده به‌عنوان شاخص TPHs اندازه‌گیری می‌شد. با توجه به ثبت مقادیر اولیه COD و محاسبه COD نهایی راندمان حذف TPHs در هر مرحله از آزمایش ثبت می‌شد. که نتایج مطالعه در جدول ۳ آمده است.

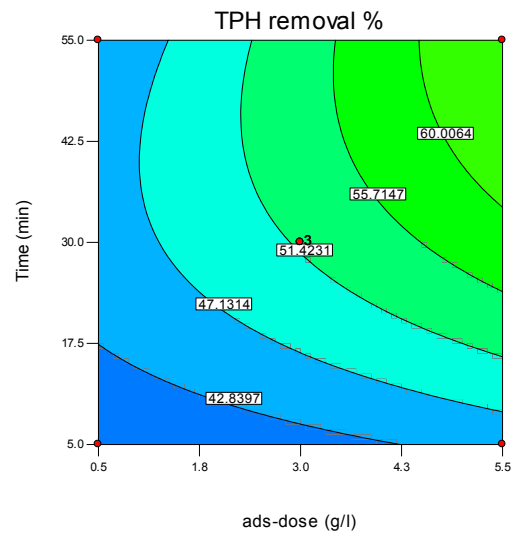


شکل ۴. نمای دو بعدی از راندمان حذف ترکیبات نفتی با تغییرات دوز جاذب و pH

شکل ۵ یک نمای سه بعدی از راندمان حذف ترکیبات نفتی در pH و دوزهای مختلف را نشان می‌دهد.

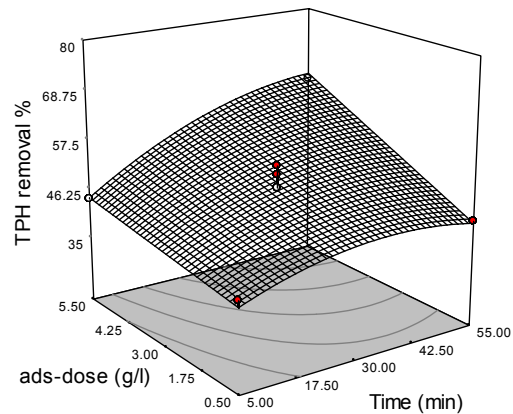


شکل ۵. نمای سه بعدی راندمان حذف ترکیبات نفتی با تغییرات دوز جاذب و pH



شکل ۲. نمای دو بعدی از راندمان حذف ترکیبات نفتی با تغییرات دوز جاذب و زمان واکنش

در شکل ۳ از یک پلات ۳ بعدی جهت تعیین مقدار حذف ترکیبات نفتی با گذشت زمان در دوزهای مختلف کربن فعال نشان استفاده شده است.



شکل ۳. نمای سه بعدی راندمان حذف ترکیبات نفتی با تغییرات دوز جاذب و زمان واکنش

در شکل ۴ تاثیر pH بر راندمان حذف ترکیبات نفتی در دوزهای مختلف کربن فعال آمده است

### بحث

ازن یک گاز با پتانسیل اکسیداسیون- احیاء (ORP) ۲/۰۷ ولت می‌باشد که بیشتر از مقدار ORP اکسیدان‌های دیگر مانند کلر و UV می‌باشد، اما کمتر از رادیکال هیدروکسیل است (۱۹). استفاده همزمان ازن و کربن فعال، انتقال ازن مولکولی ( $O_3$ ) را از حالت مولکولی به رادیکال هیدروکسیل ( $HO^\bullet$ )

بر روی تصفیه فاضلاب انجام گرفت، موید این واقعیت است که افزایش pH منجر به تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل و در نهایت افزایش راندمان این سیستم می‌شود (۲۱). در مطالعه‌ای دیگر، والدس<sup>۳</sup> و همکاران نقش رادیکال هیدروکسیل در pH بالا در فرآیند  $O_3/AC$  در حذف بنزوتیازول از محیط آبی را تأیید کردند (۲۳).

امروزه استفاده از روش RSM جهت طراحی آزمایش و همچنین ارائه روابط منطقی بین متغیرها، به صورت گسترده در بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی استفاده می‌شود (۲۴، ۲۵). با توجه به پارامترهای آماری ذکر شده در جدول ۴، روش‌های آزمایش و همچنین آنالیز آماری مدل نشان می‌دهد که مقدار بالای  $R^2$  (۰/۹۸) حاکی از آن است که حذف COD می‌تواند بوسیله این مدل تعریف شود. اگر چه مقدار  $R^2_{adjusted}$  (۰/۹۶) کمتر از مقدار  $R^2$  می‌باشد، اما می‌توان استنتاج کرد که مدل داده‌های آزمایشات را به صورت رضایت بخش متناسب کرده است. معنی‌داری مدل برای حذف COD بوسیله مقدار F بیان شده است که برابر با ۵۲/۲۴ می‌باشد و تنها ۰/۰۱٪ شانس وجود دارد که مقدار F ناشی از noise باشد.

آزمون فقدان برازش<sup>۴</sup>، زمانی که معنی‌دار نباشد، حاکی از تناسب مدل در برازش داده‌هاست، که ما بدنبال مدلی با فقدان برازش غیر معنی‌دار هستیم. مقدار شاخص فقدان برازش برابر با ۰/۶۵ حاکی از این است که نسبت معنی‌داری بین فقدان برازش و مقدار خطای خالص وجود ندارد و ۶۹/۸۲ احتمال دارد که فقدان برازش مقدار آماره F ناشی از noise باشد.

مقدار «Adeq Precision»، بیانگر اختلاف مقدار پاسخ پیش‌بینی شده مدل با مقدار متوسط خطای پیش‌بینی می‌باشد. چنانچه این نسبت بزرگتر از ۴ باشد تمایز

تسریع می‌بخشد (۲۰)، که خود رادیکال هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون بیشتری نسبت به ازن مولکولی دارد (۱۹). در مطالعه‌ای که توسط گاروما<sup>۱</sup> و همکاران بر روی حذف ترکیبات نفتی با استفاده از فرآیند ازن‌زنی به‌تنهایی انجام گرفت، راندمان حذف این ترکیبات ۲۷٪ گزارش شد (۵). این در حالی است که همانطور که در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است راندمان حذف ترکیبات نفتی به هنگام استفاده از روش تلفیقی  $O_3/AC$  می‌تواند به بالاتر از ۷۰٪ برسد. همانطور که در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است با افزایش دوز کربن فعال، مقدار حذف TPH نیز افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش دوز کربن فعال، سطوح جذب نیز بیشتر خواهد شد که علاوه بر افزایش جذب فیزیکی ترکیبات نفتی، فرصت بیشتری برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد خواهد شد و شرایط را برای افزایش راندمان حذف ترکیبات نفتی فراهم می‌کند. با افزایش زمان اکسیداسیون، دوز بیشتری ازن به راکتور تزریق می‌شود که افزایش حذف ترکیبات نفتی با افزایش زمان اکسیداسیون قابل پیش‌بینی می‌باشد. در هنگام استفاده از ازن به همراه کربن فعال عوامل اکسیداسیون علاوه بر ازن مولکولی، رادیکال هیدروکسیل نیز می‌باشد (۲۱).

با افزایش مقدار pH از ۲ تا ۱۲ (شکل ۴ و ۵)، راندمان حذف ترکیبات نفتی نیز افزایش می‌یابد به طوری که در  $pH=12$  مقدار حذف به حداکثر مقدار خود می‌رسد. علت این امر افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در pH بالاتر از ۷ می‌باشد و همانطور که اشاره شد پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل بیشتر از ازن می‌باشد که همین امر منجر به افزایش راندمان حذف ترکیبات نفتی می‌شود (۲۲). مطالعه‌ای که توسط دهولی<sup>۲</sup> و همکاران بر روی تأثیر ازن‌زنی به همراه کربن فعال

<sup>3</sup> Valdes

<sup>4</sup> Lack of Fit

<sup>1</sup> Garoma

<sup>2</sup> Dehouli

مناسب مدل را نشان می‌دهد. بنابراین نسبت مناسب مدل درجه دوم حذف COD را اثبات می‌کند.

جدول ۴. آنالیز واریانس برای مدل درجه دو حذف TPHs

منبع	مجموع مربعات	df	Mean Square	مقدار F	Prob > F
مدل	۱۷۳۸/۰۶	۷	۴۲۸/۲۹	۵۲/۲۴	۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۳۳/۲۷	۷	۴/۷۵		
فقدان برازش	۲۰/۶	۵	۴/۱۲	۰/۶۵	۰/۶۹۸۲
خطای خالص	۱۲/۶۷	۲	۶/۳۳		
Cor Total	۱۷۷۱/۳۳	۱۴			

Adeq Precision= ۲۴/۹۴۹       $R^2_{adjusted}=۰/۹۶۲۵$        $R^2=۰/۹۸۱۲$

### نتیجه گیری

ترکیبات نفتی می‌تواند حاوی ترکیبات سمی خطرناکی باشد که سلامت انسان را تهدید کند. این ترکیبات می‌توانند از مسیرهای مختلفی وارد زنجیره غذایی انسان شوند که یکی از این مسیرها منابع آب می‌باشند. حذف این آلاینده‌ها از منابع آب به کمک روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد که هر کدام دارای مزایا و معایبی می‌باشند، از جمله روش‌های تصفیه آب که طی سال‌های اخیر توسعه یافته است روش‌های اکسیداسیون کاتالیستی می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده و نتایج آنالیز آماری، استفاده همزمان از کربن فعال و فرآیند ازن‌زنی می‌تواند راندمان حذف این ترکیبات را بالا ببرد. از دیگر

مزایای این روش، شرایط احیاء مجدد کربن فعال استفاده شده می‌باشد که بیانگر مناسب بودن هزینه-اثر بخشی این روش می‌باشد. بنابراین استفاده از این روش می‌تواند در مطالعات واقعی‌تر به عنوان یک روش تصفیه مد نظر قرار گیرد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پژوهش با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی البرز می‌باشد که نویسندگان بدین وسیله مراتب سپاس خود را اعلام می‌دارند.

### References

- Balali MR. Towards reflexive land and water management in Iran: linking technology, governance and culture: Wageningen Universiteit (Wageningen University); 2009.
- Grimm NB, Foster D, Groffman P, Grove JM, Hopkinson CS, Nadelhoffer KJ, et al. The changing landscape: ecosystem responses to urbanization and pollution across climatic and societal gradients. *Frontiers in Ecology and the Environment*. 2008;6(5):264-72.
- Qin X, Huang G, Li Y. Risk management of BTEX contamination in ground water—an integrated fuzzy approach. *Ground water*. 2008;46(5):755-67.
- Durmusoglu E, Taspinar F, Karademir A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. *Journal of hazardous materials*. 2010;176(1):870-7.
- Garoma T, Gurol MD, Osibodu O, Thotakura L. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. *Chemosphere*. 2008;73(5):825-31.
- Moussavi G, Khosravi R, Farzadkia M. Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater using an electrocoagulation process: Batch and continuous experiments. *Desalination*. 2011;278(1):288-94.
- Stepnowski P, Siedlecka E, Behrend P, Jastorff B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*. 2002;36(9):2167-72.

- 8- Tsai T, Kao C. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *Journal of hazardous materials*. 2009;170(1):466-72.
- 9- Moussavi G, Bagheri A. Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater by the combined technique of adsorption onto perlite followed by the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Environmental Technology*. 2012;33(16):1905-12.
- 10- Sanchez-Polo M, Von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters. *Water research*. 2005;39(14):3189-98.
- 11- Kurniawan TA, Lo WH, Chan GYS. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. *Journal of hazardous materials*. 2006;137(1):443-55.
- 12- Guzman Perez CA. Application of heterogeneous catalysts in ozonation of model compounds in water. 2011.
- 13- de Oliveira TF, Chedeville O, Fauduet H, Cagnon B. Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalination*. 2011;276(1):359-65.
- 14- Chiang H-L, Huang C, Chiang P. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere*. 2002;47(3):257-65.
- 15- de Oliveira TF, Chedeville O, Cagnon B, Fauduet H. Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process: Influence of pH. *Desalination*. 2011;269(1):271-5.
- 16- Diban N, Ruiz G, Urriaga A, Ortiz I. Recovery of the main pear aroma compound by adsorption/desorption onto commercial granular activated carbon: Equilibrium and kinetics. *Journal of Food Engineering*. 2008;84(1):82-91.
- 17- Yuliwati E, Ismail AF, Lau WJ, Ng B, Mataram A, Kassim M. Effects of process conditions in submerged ultrafiltration for refinery wastewater treatment: Optimization of operating process by response surface methodology. *Desalination*. 2012;287:350-61.
- 18- Andrew D. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22, editor: American Public Health association; 2012.
- 19- Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Metcalf & Eddy. Inc, McGraw-Hill, New York. 2003.
- 20- Faria PCC, Órfão JJM, Pereira MFR. Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: influence of chemical and textural properties. *Industrial & engineering chemistry research*. 2006;45(8):2715-21.
- 21- Dehouli H, Chedeville O, Cagnon B, Caqueret V, Porte C. Influences of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process. *Desalination*. 2010;254(1):12-6.
- 22- Ma J, Sui M, Zhang T, Guan C. Effect of pH on MnO<sub>2</sub>/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene. *Water Research*. 2005;39(5):779-86.
- 23- Valdés H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere*. 2006;65(7):1131-6.
- 24- Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode. *Chemosphere*. 2012;87(6):614-20.
- 25- Chen Z-B, Cui M-H, Ren N-Q, Chen Z-Q, Wang H-C, Nie S-K. Improving the simultaneous removal efficiency of COD and color in a combined HABMR-CFASR system based MPDW. Part 1: Optimization of operational parameters for HABMR by using response surface methodology. *Bioresource technology*. 2011;102(19):8839-47.



# Efficiency of Response Surface Methodology for Optimizing Catalytic Ozonation Process with Activated Carbon in Removal of Petroleum Compound from Groundwater Resources

Mazloomi S<sup>1,2</sup>, Nabizadeh Noudehi R<sup>1\*</sup>, Noori Sepehr M<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, IRAN

<sup>2</sup> Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, IRAN

\* *Corresponding Author.* Tel: +982188950188 Fax: +982188950188 E-mail: [rnabizadeh@tums.ac.ir](mailto:rnabizadeh@tums.ac.ir)

Received: 23 Apr 2013 Accepted: 21 Jun 2013

## ABSTRACT

**Background & Objective:** Water resources are affected by different pollutants because of population growth, increasing water demand, and development of industries. A group of these pollutants are petroleum compounds which contain hazardous compounds such as BTEX. These compounds may cause undesirable health effects.

**Methods:** In this study, activated carbon along with ozonation process was used for petroleum hydrocarbon removal from water samples. Samples were taken from groundwater resources located around Tehran Petroleum Refinery Plant.

Activated carbon dosages were equal to 0.5, 3, and 5.5 g/l, and ozone flow was 2.5 l/min. Response surface methodology based on Box-Behnken was used to assess the effect of independent variables on the response function and prediction of the best response value. Analysis of variance (ANOVA) was applied for statistical analysis of the responses.

**Results:** High value for  $R^2$  (0.98) shows that removal of COD can be described by this model. Although the value of  $R^2$  adjusted (0.96) was less than  $R^2$ , however, it can be concluded that the model has fit the experimental data favorably.

**Conclusion:** Use of an oxidant together with activated carbon can increase removal efficiency for organic compounds. In this study it was observed that efficiency of petroleum compounds' removal was greatly increased by addition of activated carbon as a catalyst with ozonation process.

**Key words:** Groundwater; Petroleum Compounds; Ozone; Response Surface Methodology