

# کاربرد روش سطح پاسخ برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند انعقاد در حذف یون بروماید

محمد عبدالله پور<sup>۱</sup>، کیوان شایسته<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی  
(نویسنده مسؤل) ۵۵۱۴۲۲۷۱ (۰۲۱) M.abdollahpour@yahoo.com

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی

پذیرش ۹۳/۹/۱۶

دریافت ۹۳/۶/۲۶

## چکیده

در این پژوهش با استفاده از روش سطح پاسخ و طراحی مرکب مرکزی، کارایی فرایند انعقاد در حذف یون بروماید، مدل‌سازی و بهینه‌سازی شد. یون بروماید در آب‌های سطحی به‌طور طبیعی یافت می‌شود و علی‌رغم غیرسمی بودن آن، این یون در برخورد با گندزدهای رایج تصفیه آب، باعث تولید محصولات جانبی گندزدایی با سرطان‌زایی بیشتر نسبت به نوع کلرینه آنها می‌شود. فرایند انعقاد در تصفیه‌خانه‌های آب، به‌عنوان یک قسمت کلیدی تلقی می‌شود. انعقاد پیشرفته که به‌تازگی با کمک منعقد کننده‌های جدیدی با عنوان منعقد کننده‌های پلیمری معدنی، توانایی قابل توجهی در حذف کدورت و انعقاد ذرات کلوئیدی و کاهش پتانسیل زتا دارند، در پژوهش‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. منعقد کننده استفاده شده در این سری آزمایش‌ها، پلی‌آلومینیوم کلراید بود. با استفاده از طراحی آزمایشی که توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت انجام شد، مدل بسیار خوبی با ضریب رگرسیون برابر ۰/۹۹۲۵ به اطلاعات حاصل از مشاهدات تجربی در راندمان حذف بروماید فیت شد. پارامترهای غلظت اولیه بروماید و دز منعقد کننده، تأثیر مستقیمی بر راندمان حذف یون بروماید داشت؛ ولی برای pH رفتار متفاوتی مشاهده شد.

**واژه‌های کلیدی:** روش پاسخ سطح، طراحی مرکب مرکزی، انعقاد پیشرفته، یون بروماید، پلی‌آلومینیوم کلراید

## ۱- مقدمه

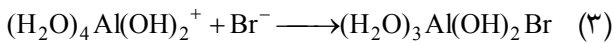
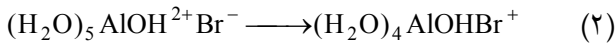
کلیه‌ها شدند و گونه برمودی کلرومتان دارای پتانسیل سرطان‌زایی بیشتری نسبت به کلروفرم است [۲].  
ازن، گندزدایی بسیار عالی است و می‌تواند هر نوع میکروارگانیسم بیماری‌زایی را غیر فعال کند، مانند پروتوزوا که سایر اکسیدانت‌ها قادر به از بین بردن آن نیستند. فرایند ازن‌زنی<sup>۲</sup> در آب ممکن است باعث تشکیل غلظت‌های اضافی محصولات جانبی گندزدایی ناخواسته، همچون برومات شود که پتانسیل بالای سرطان‌زایی برای انسان دارد و توسط فیلترهای معمول نیز قابل جذب نیست. بسیاری از پژوهشگران مشاهده کرده‌اند که میل ترکیبی برم به تشکیل تری‌هالومتان، بیشتر از میل ترکیبی کلر است [۳-۶].

دلیل اصلی توجه بیشتر به یون بروماید با وجود پایین بودن غلظت آن، آستانه سمیت بسیار پایین محصولات جانبی گندزدایی برومینه نسبت به نوع کلرینه آنها است. این یون در مقادیر دز بسیار پایین حدود ۵۰ تا ۱۰۰ میکروگرم در لیتر در حضور گندزدهای مختلف، مواد سرطان‌زا از جمله برومات را، تولید اضافی می‌کند و

یون بروماید عاملی غیرسمی است که در آب‌های سطحی یافت می‌شود. میزان بروماید در آب‌های طبیعی از ده تا چند هزار میکروگرم در لیتر، متغیر است. این یون در برخورد با گندزدهای رایج در صنعت تصفیه آب، باعث ایجاد ترکیبات سمی بسیار خطرناک برای سلامتی انسان می‌شود. هیپوبروموس اسید اکسیدانتی بسیار قوی با قدرت اکسیدکنندگی ۲۰ برابر هیپوکلروس اسید است. در آب‌های حاوی بروماید، یون‌های بروماید با کلراید جایگزین شده و تشکیل هیپوبروموس اسید<sup>۱</sup> می‌دهند که می‌تواند با مواد آلی واکنش دهند و محصولات جانبی گندزدایی برومینه را تشکیل دهند [۱]. تری‌هالومتان‌ها و هالواستیک اسیدها گونه‌های غالب محصولات جانبی گندزدایی‌اند. تری‌هالومتان‌ها به‌طور عمده شامل کلروفرم، برمودی کلرومتان، دی برمکلرومتان و برموفرم هستند. در مطالعه روی حیوانات، دو گونه کلروفرم و برمودی کلرومتان موجب ایجاد سرطان در کبد و

<sup>۱</sup> HOBr

<sup>۲</sup> Ozonation Process



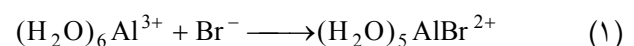
جی و همکاران در سال ۲۰۰۷، نشان دادند که حذف یون بروماید در آب دی یونیزه به وسیله آلومینیوم کلراید، در حضور و غیاب اسیدهای هیومیک به ترتیب ۹۳/۳ و ۹۹/۲ درصد است [۱۴]. جی و ژو در سال ۲۰۰۸، نشان دادند که حذف یون بروماید در آب دی یونیزه از ۸۲/۸ تا ۹۹/۲ به ۶۲/۱ تا ۸۷ درصد در آب خام کاهش می یابد. این نتیجه نشان می دهد، حذف بروماید تحت تأثیر یون های مزاحم و اسیدهای هیومیک موجود در آب خام است. همچنین در بررسی تأثیر حضور یون های مزاحم، مشاهده شد که با افزودن یون های نیترات به میزان ۱۰ میلی گرم در لیتر، بی کریبات به میزان ۲۵۰ میلی گرم در لیتر، کلراید به میزان ۲۵۰ میلی گرم در لیتر، سولفات به میزان ۲۵۰ میلی گرم در لیتر و دی هیدروژن فسفات به میزان ۲۵۰ میلی گرم در لیتر به آب دی یونیزه، کارایی حذف بروماید به ترتیب ۸، ۱۱/۵، ۱۴/۶، ۲۱/۲ و ۴۰/۸ درصد کاهش می یابد [۲۲].

در این پژوهش به بررسی ترکیبات و محصولات جانبی که بر اثر حضور یون مهم بروماید به وجود می آید، پرداخته شد. با کنترل و کاهش سطح این یون می توان مسیر را برای انجام فرایندهای جدید گندزدایی، مانند اکسیداسیون پیشرفته هموار ساخت. طی دهه اخیر بسیاری از پژوهشگران حوزه آب، فعالیت خود را روی حذف این یون به وسیله روش های مختلف از جمله استفاده از اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون، الکترو دیالیز، یون زدایی خازنی، هواژل های نقره آغشته به کربن فعال و رزین های تبادل یونی مغناطیسی متمرکز کرده اند. علاوه بر این، تسلط بر پارامترهای مؤثر بر فرایند گندزدایی مانند pH، غلظت اولیه بروماید، دز منعقد کننده و حتی نوع منعقد کننده، توانایی درخور توجهی را به کارشناسان کنترل کیفی یک تصفیه خانه می دهد تا بتوانند به خوبی تحت شرایط مختلف عملیاتی که در فصل های مختلف متغیر است، راندمان حذف و پالایش قابل قبولی را ارائه دهند. این توانایی با معرفی نرم افزار دیزاین اکسپرت<sup>۲</sup> که در این مقاله آورده شده است، به میزان مقبولی به دست خواهد آمد. روش پاسخ سطح<sup>۳</sup> نیز روشی بسیار جذاب برای پژوهشگران است، زیرا با انجام تعداد آزمایش کمتر نسبت به روش های مرسوم فاکتوریلی، جواب های کامل تری ارائه می کند و حتی برای سایر نقاطی که در آنها آزمایش انجام نشده است نیز، پیش بینی خوبی ارائه می دهد.

در آب هایی که یون بروماید بالای ۱۰۰ میکروگرم در لیتر دارند، این مسئله بسیار جدی تر است. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۱</sup> بیشینه سطح مجاز حضور مجموع چهارگونه تری هالومتان ها و پنج گونه هالواستیک اسیدها (سایر محصولات جانبی عمده گندزدایی) را به ترتیب ۸۰ و ۶۰ میکروگرم در لیتر تعیین کرده است. بهترین راه حل برای کاهش میزان یون برومات، کاهش پیش ساز اصلی تولید این ماده سرطان زا یعنی یون بروماید است [۹-۷].

در فرایندهای تصفیه آب انعقاد، یک واحد مهم فرایندی محسوب می شود. نمک های آلومینیوم و آهن رایج ترین منعقد کننده های مورد استفاده در صنعت تصفیه آب است؛ اما در سال های اخیر نوع جدیدی از مواد منعقد کننده به نام منعقد کننده های پلیمری معدنی (IPFs) با استفاده از نمک های معمول آهن و آلومینیوم تهیه شده اند که در بسیاری از نقاط دنیا به ویژه چین، ژاپن، روسیه و کشورهای اروپای غربی استفاده ای روزافزون دارند [۱۰ و ۱۱]. از جمله مزایای منعقد کننده های پلیمری معدنی نسبت به منعقد کننده های متداول، می توان به کارایی مناسب در محدوده گسترده ای از pH و حساس نبودن به تغییرات دمایی اشاره کرد [۱۲ و ۱۳]. پلی آلومینیوم کلراید یکی از مهم ترین IPFهاست که نسبت به گونه های دیگر کاربرد بیشتری دارد [۱۰ و ۱۱].

بر اساس پژوهش های املیا و همکاران در سال ۱۹۸۵، اریک در سال ۲۰۰۲، مالهوترا در سال ۱۹۹۴، تانگ و همکاران در سال ۱۹۹۶، لوان در سال ۱۹۹۸ و لیو و همکاران در سال ۱۹۹۹، پلی آلومینیوم کلراید در شرایط کدورت متوسط به بالا از عملکرد بهتری در مقایسه با سایر منعقد کننده ها، نظیر آلومینیوم سولفات، کلروفریک و غیره برخوردار است. از جمله این موارد می توان به دز پایین تر منعقد کننده، به دلیل شارژ بار یونی بیشتر، تشکیل لخته های درشت تر، کاهش مدت زمان ته نشینی فلاک، تولید لجن کمتر، نیاز نداشتن به تنظیم pH، عملکرد بهتر در دماهای پایین تر، افزایش طول دوره عملکرد صافی و غیره اشاره نمود [۱۶-۲۱]. جی و ژو در سال ۲۰۰۸، گزارش داده اند که جذب سطحی بروماید به وسیله انعقاد آلومینیوم می تواند در سه مسیر ممکن اتفاق بیفتد



<sup>1</sup> U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

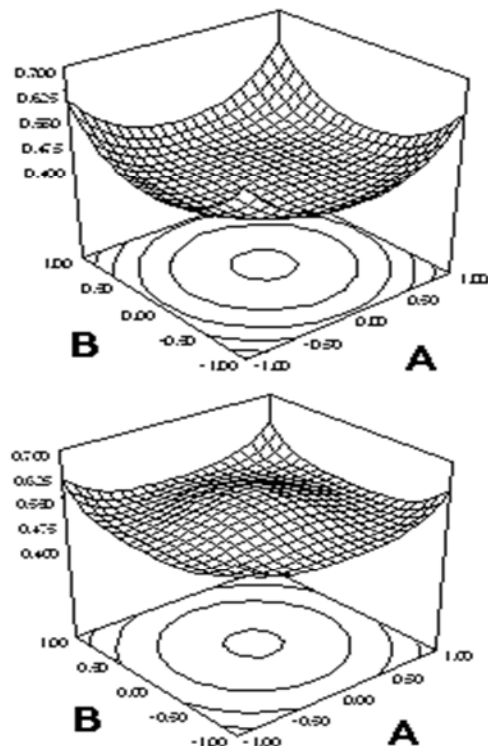
<sup>2</sup> Design-Expert

<sup>3</sup> Response Surface Method (RSM)

## ۲- مواد و روش ها

## ۲-۱- طراحی آزمایش ها به روش پاسخ سطح برای بهینه سازی

یکی از اهداف طراحی آزمایش ها، بهینه سازی فرایند و رسیدن به شرایط مطلوب است که برای رسیدن به این هدف از روش های پاسخ سطح، در طراحی آماری آزمایش ها استفاده می شود. در روش های پاسخ سطح، نقشه های پاسخی به دست می آیند که به صورت خطوط همتراز (کنتور<sup>۱</sup>) یا نمای سه بعدی است. همانند آنچه که زمین شناسان برای توپوگرافی به کار می برند. با این تفاوت که در روش های پاسخ سطح، خطوط همتراز به جای ارتفاع، نشان دهنده پاسخ آزمایش هستند. شکل ۱ نمونه ای از سطوح پاسخ را نشان می دهد.



شکل ۱- نمای سه بعدی از روش پاسخ سطح [۲۳]

افزودن این نقاط مرکزی بر سطوح عوامل، روش های پاسخ سطح به زیرشاخه هایی تقسیم می شوند که شامل روش باکس بنکن<sup>۴</sup> و مرکب مرکزی<sup>۵</sup> در طراحی پاسخ سطح است که بیشترین کاربرد را دارند [۲۳ و ۲۴].

## ۲-۲- روش مرکب مرکزی در طراحی پاسخ سطح

هنگامی که وجود انحنای میان سطوح پارامترها دارای اهمیت باشد، اضافه کردن نقاط بیشتر به سطوح عوامل می تواند به تعیین دقیق رفتار تابع پاسخ بینجامد. با قرار دادن نقاط جدید در طول محوری فضای بین سطوح عوامل، روش طراحی مرکب مرکزی حاصل می شود. شکل ۲ طراحی دو عاملی و سه عاملی این روش را نشان می دهد [۲۴].

برای افزایش تأثیر نقاط محوری، نقاطی که در شکل با ستاره مشخص شده اند، باید این نقاط در فاصله خاصی از نقاط اصلی، (نقاط فاکتوریلی) قرار گیرند. فاصله ایده آل را می توان توسط پژوهش به دست آورد؛ اما این فاصله بسیار نزدیک به جذر تعداد عوامل است. به عنوان مثال برای آزمایش دو عاملی، محل اضافه شدن نقاط محوری  $1/4 (\sqrt{2})$  واحد از نقاط مرکزی فاصله دارد. در جدول ۱ طراحی آزمایش به روش طراحی مرکب مرکزی نشان داده شده است و نوع نقاط نیز در آن مشخص شده است. افزایش تعداد نقاط باعث بیشتر شدن قدرت تخمین شده و خصوصیات انحنای را نیز بهتر مشخص می کند [۲۴]. در روش طراحی مرکب مرکزی هر عامل در پنج سطح، محوری پایین، فاکتوریلی پایین، مرکزی، فاکتوریلی بالا و محوری بالا تغییر داده می شوند. قابل توجه است که این روش، با روش پنج سطحی فاکتوریلی متفاوت است. چون در روش پنج سطحی برای دو عامل تعداد ۵<sup>۲</sup> یعنی ۲۵ آزمایش لازم است؛ ولی روش طراحی مرکب مرکزی یک روش فاکتوریلی دو سطحی است که به آن نقاط مرکزی و محوری اضافه شده است تا رفتار انحنای در مدل به خوبی مشخص شود. به همین صورت اگر قرار بود در این آزمایش از روش فاکتوریلی برای یافتن نقطه بهینه استفاده شود، باید تعداد سطح (۵) به توان تعداد ۳ عامل و برابر ۱۲۵ (۵<sup>۳</sup>) آزمایش انجام شود؛ اما طبق طرح ریزی که بر اساس مدل سطح پاسخ انجام شد، این تعداد به ۲۰ آزمایش کاهش یافت و این خود از لحاظ صرفه اقتصادی و کاهش زمان آزمایش ها، بسیار درخور توجه است.

طراحی هایی که به روش فاکتوریلی دو سطحی انجام می شوند، قادر به برازش سطح بر روی پاسخ، همانند شکل ۱ نیستند، بلکه برای شناسایی وجود انحنای<sup>۲</sup> و چگونگی آن، احتیاج به اضافه کردن برخی نقاط مرکزی<sup>۳</sup> بر سطوح عوامل است که اساس طراحی های روش های پاسخ سطح را تشکیل می دهند. البته بر اساس چگونگی

<sup>4</sup> Box-Behnken

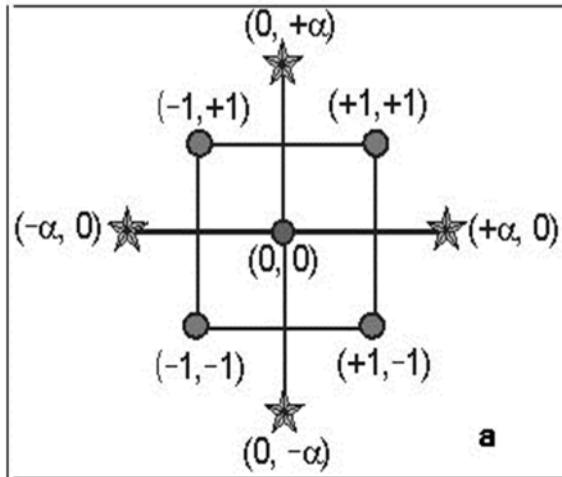
<sup>5</sup> Central Composite

<sup>6</sup> Central Composite Design (CCD)

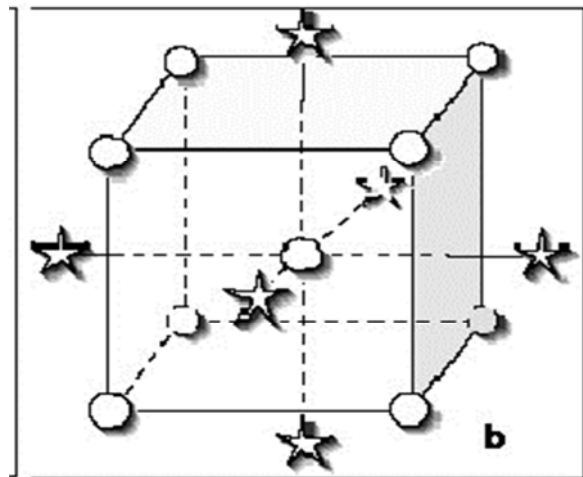
<sup>1</sup> Contour

<sup>2</sup> Curvature

<sup>3</sup> Center Point



(ب)



(الف)

شکل ۲- روش طراحی مرکب مرکزی، الف- برای دو عامل و ب- برای سه عامل

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

متغیر	نماد	سطح کدگذاری شده متغیر			
		پایین ترین	پایین	مرکز	بالا
		$(\sqrt{3}) - 1/682 = -\beta$	-1	0	+1
		$+1/682 = \beta$			
غلظت اولیه بروماید (میلی گرم در لیتر)	X <sub>1</sub>	0/04	0/1	0/3	0/5
دز منعقد کننده (میلی گرم در لیتر)	X <sub>2</sub>	1/59	5	10	15
pH	X <sub>3</sub>	5/82	6/5	7/5	8/5

۲ دقیقه و دور کند ۴۰ دور در دقیقه، به مدت ۲۰ دقیقه و مدت زمان ته نشینی<sup>۳</sup>، ۱۵ دقیقه برای دستگاه جارتست تنظیم شد. پس از از هر آزمایش، تثبیت pH با استفاده از pH متر مدل پنج متر<sup>۴</sup> ساخت ساخت شرکت مارتین<sup>۵</sup> انجام شد و با دستگاه یون کروماتوگراف<sup>۶</sup> میزان یون بروماید باقیمانده در نمونه‌ها اندازه‌گیری و میزان راندمان حذف بروماید به صورت درصد حذف به نرم افزار داده شد.

### ۳- نتایج و بحث

بهترین مدل آماری، توسط نرم افزار به اطلاعات مشاهده شده در راندمان حذف یون بروماید فیت شد که مطابق رابطه ۴ با ضریب رگرسیون<sup>۷</sup> (R<sup>2</sup>) برابر ۰/۹۹۲۵، برازش بسیار خوبی برای

### ۲-۳- انجام آزمایش‌ها

همان طور که در جدول ۲ آمده است، طبق طراحی آزمایشی که توسط نرم افزار دیزاین اکسپرت انجام شد ۲۰ آزمایش برای یافتن نواحی بهینه پاسخ به دست آمد. از آب دیونیزه<sup>۱</sup> با هدایت الکتریکی ۰/۰۴ میکروزیمنس و از سدیم بروماید محصول شرکت مرک<sup>۲</sup> برای ایجاد محلول اولیه بروماید استفاده شد. از منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید با کیفیت صنعتی متداول و خلوص ۷۰ درصد برای ایجاد محلول منعقد کننده، استفاده شد. دستگاه جار تست ۶ خانه، ساخت شرکت زاگ شیمی، برای مشاهده میزان تأثیر پارامترها به کار برده شد که پس از آماده سازی محلول‌ها در بشرهای یک لیتری، منعقد کننده به همراه پلی الکترولیت با غلظت ۰/۰۷ میلی گرم در لیتر افزوده شد، به طوری که دور تند ۲۰۰ دور در دقیقه، به مدت

<sup>3</sup> Settling Time

<sup>4</sup> Bench meter/180Mi

<sup>5</sup> MARTINI instruments

<sup>6</sup> Advanced compact/I.C 861

<sup>7</sup> R-squared

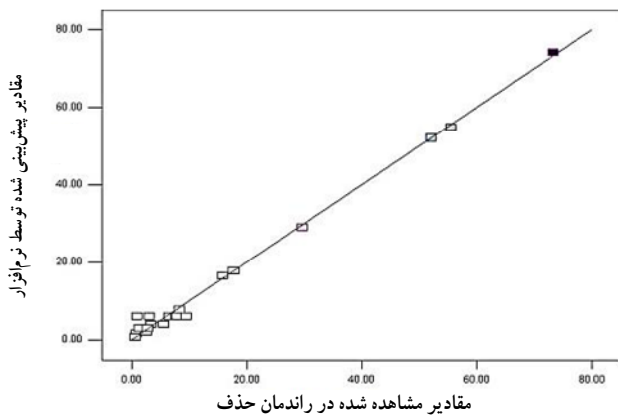
<sup>1</sup> Deionized Water

<sup>2</sup> Merck

جدول ۲- طراحی آزمایش به روش مرکب مرکزی

پاسخ (راندمان حذف بروماید برحسب درصد)	pH	دز منعقد کننده (میلی گرم در لیتر)	غلظت اولیه بروماید (میلی گرم در لیتر)	نوع	مقادیر سطوح کدگذاری شده			ترتیب استاندارد
					X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	
۰/۸۳۳۳	۶/۵	۵	۰/۱	فاکتوریلی	-۱	-۱	-۱	۱
۲/۵	۸/۵	۵	۰/۱	فاکتوریلی	-۱	-۱	-۱	۲
۳/۳۳۳	۶/۵	۱۵	۰/۱	فاکتوریلی	-۱	-۱	-۱	۳
۸/۳۳۳	۸/۵	۱۵	۰/۱	فاکتوریلی	-۱	-۱	-۱	۴
۱۵/۸۳۳	۶/۵	۵	۰/۵	فاکتوریلی	-۱	-۱	۱	۵
۲۹/۶۶۶۷	۸/۵	۵	۰/۵	فاکتوریلی	۱	-۱	۱	۶
۷۳/۳۳	۶/۵	۱۵	۰/۵	فاکتوریلی	-۱	۱	۱	۷
۵۵/۵	۸/۵	۱۵	۰/۵	فاکتوریلی	۱	۱	۱	۸
۵/۵	۵/۸۲	۱۰	۰/۳	محوری	-۱/۶۸۲	۰	۰	۹
۱/۳۸	۹/۱۸	۱۰	۰/۳	محوری	-۱/۶۸۲	۰	۰	۱۰
۱۷/۷۸	۷/۵	۱/۵۹	۰/۳	محوری	۰	-۱/۶۸۲	۰	۱۱
۲/۷۸	۷/۵	۱۸/۴۱	۰/۳	محوری	۰	-۱/۶۸۲	۰	۱۲
۰/۶۲۵	۷/۵	۱۰	۰/۰۴	محوری	۰	۰	-۱/۶۸۲	۱۳
۵۲/۰۸	۷/۵	۱۰	۰/۶۴	محوری	۰	۰	-۱/۶۸۲	۱۴
۳/۰۴	۷/۵	۱۰	۰/۳	مرکزی	۰	۰	۰	۱۵
۶/۵۳	۷/۵	۱۰	۰/۳	مرکزی	۰	۰	۰	۱۶
۷/۷۲	۷/۵	۱۰	۰/۳	مرکزی	۰	۰	۰	۱۷
۰/۹	۷/۵	۱۰	۰/۳	مرکزی	۰	۰	۰	۱۸
۸/۰۵۶	۷/۵	۱۰	۰/۳	مرکزی	۰	۰	۰	۱۹
۹/۵۴	۷/۵	۱۰	۰/۳	مرکزی	۰	۰	۰	۲۰

بروماید کمتر از ۰/۳ میلی گرم در لیتر و دز منعقد کننده کمتر از ۱۴/۳۲ میلی گرم در لیتر، کمینه مقدار راندمان حذف وجود دارد. شکل ۵ مقایسه تأثیر pH با دز منعقد کننده را نشان می‌دهد، همان‌طور که مورد انتظار است در pH های اسیدی و در غلظت اولیه بروماید ۰/۴۲ میلی گرم در لیتر، راندمان‌های بالاتری از حذف مشاهده می‌شود، به طوری که از pH های ۷ به بعد، راندمان‌های



شکل ۳- مقایسه مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط نرم افزار

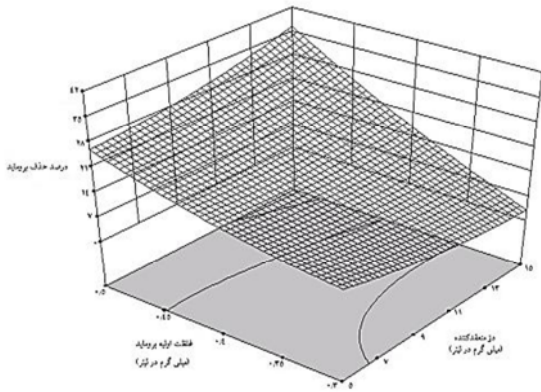
داده‌های پاسخ ایجاد کرد. بر طبق روش سطح پاسخ، مقادیر توان دوم متغیرها، نمایانگر وجود انحنای میان سطوح متغیر است که در مدل فیت شده، این اثر برای X<sub>1</sub> و X<sub>2</sub> مشاهده می‌شود که به ترتیب نمایانگر غلظت اولیه بروماید و دز منعقد کننده هستند. در رابطه ۴ مدل چند جمله‌ای فیت شده توسط نرم افزار آورده شده است (۴)

$$Y = -2050.5 + 558.3X_1 + 174.6X_3 + 864.6X_2 - 47.15X_1X_3 - 309.3X_1X_2 + 42.2X_3X_2 - 37X_1^2 + 231.4X_2^2$$

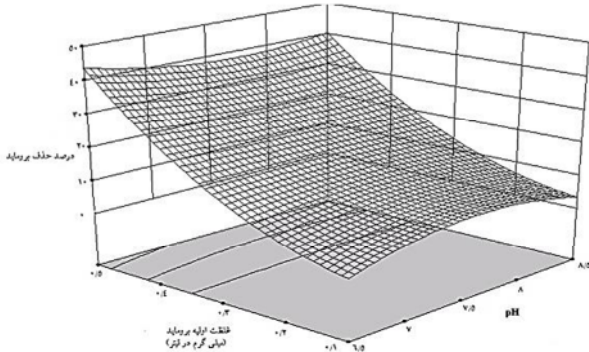
همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، مقادیر پیش‌بینی شده توسط نرم افزار و مقادیر واقعی، همبستگی بسیار نزدیکی داشتند و این مدل به خوبی توانسته است این مقادیر را پوشش دهد. در شکل‌های ۴ تا ۶ کانتورهای دویبعدی پارامترهای مؤثر در واکنش دو به دو نمایش داده شده است.

طبق کانتور نمایش داده شده در شکل ۴ با افزایش دز منعقد کننده و غلظت اولیه یون بروماید، افزایش راندمان حذف مشاهده می‌شود. به طوری که در pH های اسیدی (در اینجا ۶/۵)، در غلظت اولیه

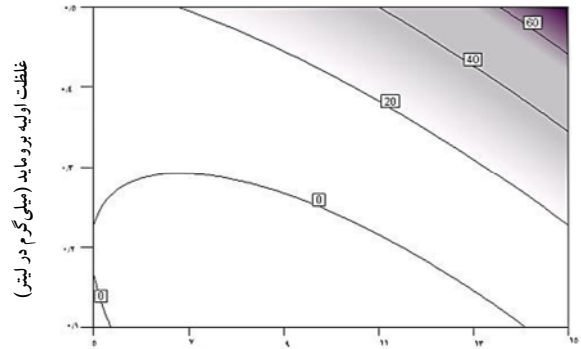
از ۵۰ درصد مورد انتظار است. این روند تقریباً در غلظت‌های پایین‌تر بروماید هم به همین روال خواهد بود، به طوری که در غلظت‌های پایین‌تر از ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر، محدوده بسیار کوچکی برای راندمان‌های حذف بروماید بالاتر از ۲۰ درصد دیده می‌شود. در شکل ۶ مقایسه pH و غلظت اولیه بروماید در دز منعقد کننده ۱۳/۷۸ میلی‌گرم در لیتر نشان داده شده است. رفتار غلظت اولیه بروماید و pH مشابه رفتار کانتور pH با دز منعقد کننده است؛ اما در اینجا این کانتور پیچیدگی کمتری دارد و رفتار اکسترمی از تابع غلظت اولیه بروماید و pH، کاملاً آشکار مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت اولیه بروماید، افزایش راندمان مشاهده می‌شود و در pHهای حدود ۷/۵ برای رسیدن به یک درصد راندمان مشخص، احتیاج به حضور غلظت اولیه بالاتری از بروماید است. با کاهش دز منعقد کننده از تأثیر پارامتر pH کاسته می‌شود و پارامتر مسلط بر تغییرات، همان غلظت اولیه بروماید خواهد بود. در شکل‌های ۷ تا ۹ تغییرات سه‌بعدی دو به دو پارامترها در برابر راندمان حذف یون بروماید، در این آزمایش‌ها مشاهده می‌شود.



شکل ۷- تغییرات سه‌بعدی مقایسه غلظت اولیه بروماید و دز منعقد کننده

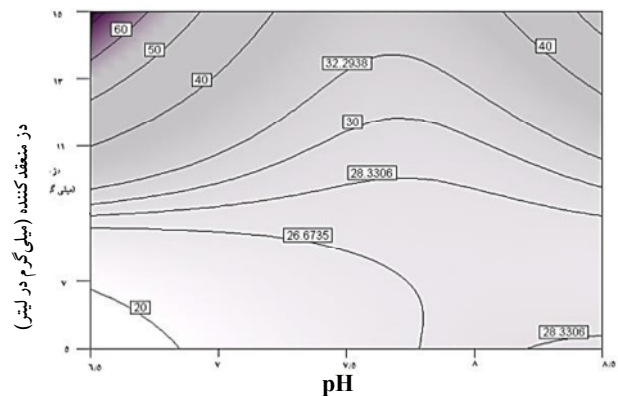


شکل ۸- تغییرات سه‌بعدی مقایسه غلظت اولیه بروماید و pH

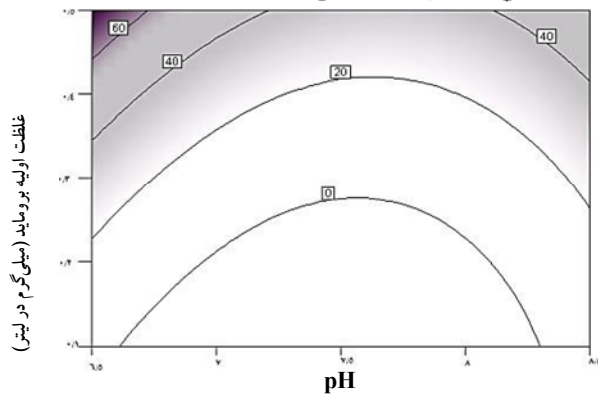


دز منعقد کننده (میلی‌گرم در لیتر)

شکل ۴- کانتور مقایسه بین دز منعقد کننده و غلظت اولیه بروماید



شکل ۵- کانتور مقایسه بین pH و دز منعقد کننده



شکل ۶- کانتور مقایسه بین pH و غلظت اولیه بروماید

زیر ۵۰ درصد مشاهده می‌شود. بعد از دز منعقد کننده بالاتر از حدود ۹، رفتار کانتورهای میان pH و دز منعقد کننده به صورت تابعی با بیشینه دیده می‌شود، به طوری که در pHهای حدود ۷/۵ شکل تابع به حداکثر خود می‌رسد و این به معنای نیاز برای استفاده بیشتر از دز منعقد کننده در این محدوده pH است و نشانگر نامناسب بودن این محدوده pH برای کار با این منعقد کننده از لحاظ صرفه اقتصادی در مصرف منعقد کننده است. همچنین با افزایش دز منعقد کننده بعد از مقدار ۱۰/۳۲ درصد، حذف بالاتری

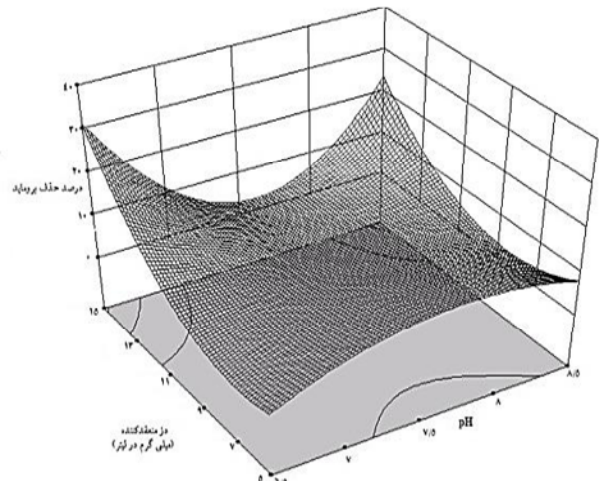


افزایش دز منعقد کننده، رفتار pH از تابعی دارای بیشینه در روندی افزایشی به تابعی دارای کمینه تبدیل می‌شود و این نمایانگر این است که برای رسیدن به راندمان مطلوبی از حذف بروماید، اگر pH آب مورد تصفیه حدود ۷/۵ باشد، حتماً باید دزهای پایین منعقد کننده استفاده شود؛ اما اگر محدوده pH آب مورد تصفیه حدود ۶/۵ یا ۸/۵ باشد، باید در دزهای بالای منعقد کننده کار شود، زیرا در این محدوده‌های pH، راندمان حذف بروماید نیز به فراخور افزایش دز منعقد کننده روند صعودی خواهد داشت.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای راندمان حذف بروماید، به ترتیب افزایش تأثیر، پارامترهای غلظت اولیه بروماید و دز منعقد کننده رفتار مستقیمی با راندمان حذف یون بروماید داشت؛ ولی برای pH رفتار متفاوتی مشاهده شد. در مقادیر پایینی از غلظت اولیه بروماید و دز منعقد کننده، pH در محدوده ۶/۸۵ تا ۷/۳۵ تابعی دارای بیشینه بود و در مقادیر بالاتری از غلظت اولیه بروماید و دز منعقد کننده در همین محدوده، pH تابعی دارای کمینه بود که نشانگر حساسیت‌پذیری رفتار تغییرات راندمان حذف بروماید از پارامترهای غلظت اولیه بروماید و دز منعقد کننده است.

مدل پیش‌بینی شده برای رفتار پارامترها با ضریب رگرسیون بسیار خوبی برابر با ۰/۹۹۲۵ با اطلاعات مشاهده شده فیت شدند. راندمان حذف ۷۳/۳۳ درصد در شرایط pH برابر ۶/۵ و دز منعقد کننده ۱۵ میلی‌گرم در لیتر و غلظت اولیه بروماید ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر به‌عنوان حداکثر میزان حذف برای یون بروماید مشاهده شد. طبق بهینه‌سازی که توسط نرم‌افزار انجام شد، این مقدار راندمان حذف تا ۸۰/۱۵ درصد هم قابل افزایش است. استفاده از روش سطح پاسخ و طراحی مرکب مرکزی توانایی فوق‌العاده‌ای در مدل‌سازی، پیش‌بینی و بهینه‌سازی رفتار پارامترهای مؤثر بر فرایند داشت. این روش با برازش رفتار تابع در فاصله بین سطوح متغیرها و وزن‌دار کردن انحناهای میان آنها، می‌تواند نمودارهای پیوسته‌ای از تغییرات و برهم‌کنش‌های میان پارامترها با انجام تعداد آزمون‌های کمتر، ارائه کند که می‌تواند نمایانگر رفتار کاملی از تأثیر متغیرهای مؤثر در راندمان فرایند باشد. بهینه‌سازی فرایند انعقاد آن هم در مقیاس صنعتی، برای منعقد کننده‌های جدید پلیمری معدنی در حذف آلاینده‌های پیش‌ساز محصولات جانبی گندزدایی، با استفاده از نرم‌افزارها و مدل‌های جدید طراحی، پژوهشگران را قادر خواهد کرد تا با صرف هزینه و زمان حداقل، مطالعات کاملی بر رفتار پارامترهای مؤثر در فرایند انجام دهند.



شکل ۹- تغییرات سه‌بعدی مقایسه دز منعقد کننده و pH

همان‌گونه که در توضیح کانتورهای دوبعدی آمد، تغییرات پارامترها نسبت به هم، به صورت سه‌بعدی می‌تواند درک دقیق‌تری از تجزیه و تحلیل فرایند ایجاد کند. در نمودار سه‌بعدی شکل ۷ تغییرات غلظت اولیه بروماید و دز منعقد کننده در مقابل راندمان حذف بروماید آمده است که در آن با افزایش غلظت اولیه بروماید و دز منعقد کننده، افزایش راندمان حذف یون بروماید دیده می‌شود. همچنین این رفتار در غلظت‌های اولیه بالاتر بروماید بیشتر به چشم می‌خورد. در اینجا هم شیب نمودار راندمان حذف به غلظت اولیه بروماید بسیار تندتر از شیب نمودار راندمان حذف به دز منعقد کننده است و این بیانگر تأثیر بیشتر پارامتر غلظت اولیه بروماید به دز منعقد کننده است.

در شکل ۸ که غلظت اولیه بروماید و pH در مقابل راندمان حذف آورده شده است، رفتار غلظت اولیه بروماید همانند نمودار سه‌بعدی قبلی، رابطه مستقیمی با راندمان حذف یون بروماید دارد؛ اما برای پارامتر pH این رفتار با تابعی که دارای یک بیشینه در غلظت‌های اولیه پایین بروماید است و در غلظت‌های بالای بروماید دارای تابعی با یک کمینه است و این رفتار نمایانگر وزن تأثیر بیشتر پارامتر غلظت اولیه بروماید است؛ در غلظت‌های پایین بروماید بهتر است برای رسیدن به راندمان‌های بالاتر در pH‌های متوسط، حدود ۷/۵، کار شود و در غلظت‌های بالاتر یون بروماید، برای رسیدن به راندمان‌های بالاتر، بهتر است در pH‌های پایین، حدود ۶/۵، یا pH‌های قلیایی، حدود ۸/۵ کار شود.

در شکل ۹ تأثیر پارامترهای pH و دز منعقد کننده در مقابل راندمان حذف بروماید نمایش داده شده است. در این گراف نیز، رفتار متغیری از pH در دزهای مختلف منعقد کننده مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۹ نیز به‌وضوح مشاهده می‌شود، با

## ۵- قدردانی

جناب مهندس صالح زاده مسئول بخش کنترل کیفی آزمایشگاه آب و فاضلاب روستایی اردبیل به علت زحمات بی‌وقفه‌شان در تکمیل و تدوین این مطالعه، کمال تشکر و امتنان را به‌جای آورند.

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از آقایان دکتر عبداللهی کارشناس ارشد سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، جناب مهندس کوهی کارشناس آب و فاضلاب شهری اردبیل و

## ۶- مراجع

1. Zhang, Y.J., Zhou, L.L., Zeng, G., Song Z.G., and Li, G.B. (2010). "Factors affecting the formation of trihalomethanes in the presence of bromide during chloramination". *J. of Appl. Phys. and Eng.*, 11(8), 606-61.
2. Rizzo, L., Belgiomo, V., and Gallo, M.S. (2005). "Removal of THM precursors from a high-alkaline surface water by enhanced coagulation and behavior of THMFP toxicity." *J. of Desalination*, 176, 177-188.
3. Echigo, S., Itoh, S., and Kuwahara, M. (2007). "Bromide removal by hydrotalcite-like compounds in a continuous system". *J. of Water Science and Technology*, 56, 117-122.
4. Camel, V., and Bermond, A. (1998). "The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment." *J. of Water Research*, 32(11), 3208-3222.
5. Shukairy, H.M., Miltner, R.J., and Summers, R.S. (1995). "Bromide's effect on DBP formation, speciation, and control, part 2, Biotreatment". *J. of Water Wks. Assoc.*, 87(10), 71-82.
6. Liu, S., Zhu, Z., Qiu, Y., and Zhao, J. (2011). "Effect of ferric and bromide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination." *J. of Environmental Sciences*, 23(5), 765-772.
7. US. Environmental Protection Agency (USEPA). (1998). *Disinfectants and disinfectants by-products: final rule*, Federal Register, 63(24), 69478.
8. WHO. (1990). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, World Health Organization, Geneva.
9. Watson, K., Farré, M.J., and Knight, N. (2012). "Review strategies for the removal of halides from drinking water sources, and their applicability in disinfection by-product minimization." *J. of Environmental Management*, 110, 276-298.
10. Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C., and Tang, H. (2007). "Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species." *J. of Hazard. Mater.*, 143, 567-574.
11. Wang, D., Sun, W., Xu, Y., Tang, H., and Gregory, J. (2004). "Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl." *J. of Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 243, 1-10.
12. Jiang, J. Q. (2001). "Development of coagulation theory and prepolymerized coagulants for water Treatment." *J. of Separation and Purification Methods*, 30, 127-142.
13. Ye, C., Wang, D., Shi, B., Yu, J., Qu, J., Edwards, M., and Tang, H. (2007). "Alkalinity effect of Coagulation with polyaluminum chlorides: Role of electrostatic patch." *J. of Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 294, 163-173.
14. Ge, F., Shu, H., and Dai, Y. (2007). "Removal of bromide by aluminum chloride coagulant in the presence of humic acid". *J. of Hazard. Mater.*, 147, 457-462.
15. Gunten, U.V. (2003). "Review ozonation of drinking water Part II disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine." *J. of Water Research*, 37, 1469-1487.
16. Omelia, C.R., and Shin, J.Y. (2001). "Removal of particle using dual media filtration modeling and experimental studies." *J. of Water Supply, IWA.*, 1(4), 73-79.



17. Eric, H., and Kara, H. (2002). *Optimizing coagulant conditions for the Worcester water filtration plants*, A Major Qualifying Project Report Submitted to the Faculty of Worcester Polytechnic Institute, USA.
18. Malhutra, S. (1994). "Polyaluminum chloride as an alternative coagulant." *Proc. 20<sup>th</sup> WEDC Conference Colombo*, Sri Lanka.
19. Tang, H.X., and Luan, Z.K. (1995). "Features and mechanism for coagulation flocculation process of polyaluminum chloride." *J. of Environ. Sci.*, 7(2), 204-211.
20. Luan, Z.K. (1997). "Theory and application of inorganic polymer flocculant-polyaluminium chloride." Doctoral Dissertation, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing.
21. Liu, W., Huang, H., and Peng, J. (2001). *Application of polyaluminum chloride in Shenzhen water supply*, Qingyouan Water Purification Water Supply Group Ltd., Shenzhen, China.
22. Ge, F., and Zhu, L., (2008). "Effects of coexisting anions on removal of bromide in drinking water by coagulation." *J. of Hazard. Mater.*, 151, 676-681.
23. Piepel, G., Anderson, C.M., and Redgate, P.E. (1993). "Response surface designs for irregularly-shaped regions." *Proc. of the Section on Physical and Engineering Sciences, American Statistical Association, Alexandria, Virginia*, 205-227.
24. Aslan, N., and Cebeci, Y. (2007). "Application of box-behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals." *J. of Fuel*, 86, 90-97.