

# Removal of Hydrocarbon Compounds from Industrial Wastewater by Combined Adsorption and Nanofiltration Method

M. Shahamatpour<sup>1</sup>, S. M. Tabatabaee Ghomsheh<sup>2</sup>, S. Maghsoudi<sup>3</sup>, S. Azizi<sup>3</sup>

1. PhD. Student, Dept. of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran  
(Corresponding Author) mostafa.tabatabaeiqomshe@yahoo.com
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran

(Received July 5, 2022 Accepted Sep. 18, 2022)

#### To cite this article:

Shahamatpour, M., Tabatabaee Ghomsheh, S. M., Maghsoudi, S., Azizi, S. 2023. "Removal of hydrocarbon compounds from industrial wastewater by combined adsorption and nanofiltration method" Journal of Water and Wastewater, 33(5), 109-124. Doi: 10.22093/wwj.2022.350398.3272. (In Persian)

## Abstract

In recent years, with the sudden rise in water prices, many industries have decided to treat their effluent and reuse this water. In order to treat the wastewater produced by Abadan Oil Refining Company and turn it into water that can be used in this industrial, nanofiltration membrane treatment or more advanced processes are necessary. The nanofiltration membrane has a limit of hydrocarbon compounds in its input feed up to a maximum amount of 3 mg/L, but the effluent used in this research contains 5.1 mg/L of hydrocarbons. In this research, the pre-treatment process was done by anthracite adsorbent in a fixed bed, and the variables of the adsorption process, including reactor flow rate, adsorbent service time, and pH were optimized to maximize the amount of adsorption. The optimum flow rate of the reactor is 8.48 L/min, time 92.9 minutes, pH: 6.36 and the highest percentage of hydrocarbon removal is 57.62%. The output of the adsorption process is 2.16 mg/L of hydrocarbon compounds, which is considered as the feed of the nanofiltration process. The module used in this process is disk type and polyamide membrane. In the nanofiltration process, the optimal value of the variable pressure was 9.58 barg, temperature was 18.04 °C, pH: 4.62 and the highest removal percentage was 81.35%. Combining the two processes of adsorption and nanofiltration, they were able to produce hydrocarbon compounds at the output of the aqueous nanofiltration stage with a value



of 0.4 mg/L, which can be used in several internal networks of the refinery. Each process has three variables, each of which is examined in 5 levels and the number of experiments in each step is 20 and the optimization of variables in all stages using Design Expert software using the response surface methodology based on the principles of central composite design Mathematical model and optimization have been used for data design.

**Keywords:** Wastewater Treatment, Adsorption, Nanofiltration, Integration of Treatment Processes, Removal of Hydrocarbon Compounds.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۵، صفحه: ۱۲۴-۱۰۹

## حذف ترکیبات هیدروکربنی از پساب صنعتی به روش تلفیقی جذب سطحی و نانوفیلتراسیون

مسلم شهامت پور<sup>۱</sup>، سید مصطفی طباطبایی قمشه<sup>۲</sup>، سارا مقصودی<sup>۳</sup>، شیما عزیزی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر،

دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر،

دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

(نویسنده مسئول) mostafa.tabatabaeiqomshe@yahoo.com

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر،

دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

(دریافت ۱۴۰۱/۴/۱۴ پذیرش ۱۴۰۱/۶/۲۷)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

شهامت پور، م.، طباطبایی قمشه، س. م.، مقصودی، س.، عزیزی، ش.، ۱۴۰۱، "حذف ترکیبات هیدروکربنی از پساب صنعتی به روش تلفیقی جذب سطحی و نانوفیلتراسیون" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۵)، ۱۲۴-۱۰۹. Doi: 10.22093/wwj.2022.350398.3272

### چکیده

در سال‌های اخیر با افزایش ناگهانی قیمت آب، بسیاری از صنایع تصمیم به تصفیه پساب تولیدی خود و استفاده مجدد از این آب گرفتند. برای تصفیه پساب تولیدی شرکت پالایش نفت آبادان و تبدیل آن به آب قابل استفاده در این مجتمع صنعتی، نیاز به تصفیه غشایی نانوفیلتراسیون و یا فرایندهای پیشرفته‌تر است. غشای نانوفیلتراسیون محدودیت وجود ترکیبات هیدروکربنی در خوراک ورودی خود، به مقدار حداکثر ۳ میلی‌گرم در لیتر را دارد، ولی پساب استفاده شده در این پژوهش، مقدار ۵/۱ میلی‌گرم در لیتر ترکیبات هیدروکربنی داشت. در این پژوهش، ابتدا توسط جاذب آنتراسیت در بستر ثابت فرایند پیش تصفیه انجام شد و متغیرهای فرایند جذب شامل دبی راکتور، زمان سرویس‌دهی جاذب و pH برای حداکثرسازی مقدار جذب بهینه شدند. مقدار بهینه دبی راکتور ۸/۴۸ لیتر بر دقیقه، زمان ۹۲/۹ دقیقه، pH معادل ۶/۳۶ و بیشترین درصد حذف هیدروکربن ۵۷/۶۲ درصد به‌دست آمد. خروجی مرحله جذب، مقدار ۲/۱۶ میلی‌گرم در لیتر ترکیبات هیدروکربنی داشت که به‌عنوان خوراک فرایند نانوفیلتراسیون در نظر گرفته شد. مدول استفاده شده در این فرایند از نوع دیسکی و جنس غشای پلی‌امید بود. در فرایند نانوفیلتراسیون مقدار بهینه متغیر فشار ۹/۵۸ بار گیج، دما ۱۸/۰۴ درجه سلسیوس، pH معادل ۴/۶۲ و بیشترین درصد حذف ۸۱/۳۵ درصد به‌دست آمد. تلفیق دو فرایند جذب و نانوفیلتراسیون توانستند در خروجی مرحله نانوفیلتراسیون آبی با مقدار ۰/۴ میلی‌گرم در لیتر ترکیبات هیدروکربنی تولید کنند که این آب قابلیت استفاده در چندین شبکه داخلی پالایشگاه را داشته باشد. هر فرایند سه متغیر داشت که هر متغیر در ۵ سطح بررسی شد و تعداد آزمایش‌ها در هر مرحله ۲۰ عدد بود و نیز بهینه‌سازی متغیرها در تمام مراحل با استفاده از نرم‌افزار Design Expert به روش سطح پاسخ بر پایه اصول طرح مرکب مرکزی برای طراحی داده‌ها، مدل ریاضی و بهینه‌سازی استفاده شد.

**واژه‌های کلیدی:** تصفیه پساب، جذب سطحی، نانوفیلتراسیون، تلفیق فرایندهای تصفیه، حذف ترکیبات هیدروکربنی



## ۱- مقدمه

پساب پالایشگاه‌های نفتی شامل طیف وسیعی از آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر هستند که فرایند جذب سطحی با جاذب‌های ارزان و در دسترس، روشی مناسب برای تصفیه آنها به حساب می‌آید. حذف هیدروکربن از فاضلاب صنایع مختلف تبدیل به یکی از چالش‌های مهم برای صاحبان این صنایع شده است. پساب‌های غنی از هیدروکربن در صناعی مانند پتروشیمی، داروسازی و صنایع شیمیایی، COD<sup>۱</sup> بسیار زیادی دارند و در صورت نرسیدن به استانداردهای تعیین شده از سوی مراجع ذی صلاح، می‌توانند منجر به جریمه‌های سنگینی شوند (Nasr Esfahani et al., 2019).

علاوه بر این، ترکیبات موجود در این پساب‌ها ممکن است بسیار سمی بوده و ماندگاری زیادی در محیط زیست داشته باشند، بنابراین قبل از تخلیه آنها به محیط باید از فاضلاب حذف شوند. معمولاً هیدروکربن‌های پیچیده نسبت به تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند، اما با استفاده از برخی باکتری‌ها و قارچ‌های مخصوص می‌توان به این هدف دست یافت. در علم شیمی هیدروکربن‌ها به این صورت تعریف می‌شوند: ترکیباتی که شامل هیدروژن و کربن بوده و بخش عمده تولید آنها به واسطه فعالیت‌های انسانی است. هیدروکربن‌ها ممکن است به صورت آلیفاتیک (به صورت زنجیری یا حلقه‌های ساده) یا آروماتیک (به شکل حلقه‌های پایدار) باشند (Karimi et al., 2020).

از آنجا که مولکول‌های هیدروژن ممکن است جایگزین سایر اتم‌ها یا ترکیبات دیگر شوند، احتمالات ساختاری موجود تقریباً بی‌پایان است و مولکول‌های هیدروکربن‌ها می‌توانند بسیار بزرگ و پیچیده باشند. فراهم کردن شرایط مناسب نیز یکی از مهمترین موارد برای اطمینان از تخریب بهینه هیدروکربن‌ها است. پربازده‌ترین واکنش‌های مربوط به تجزیه هیدروکربن‌ها در شرایط هوازی (در حضور اکسیژن) انجام می‌شود. دما نیز مانند میزان آلاینده‌های شیمیایی بر روی سرعت رشد تأثیرگذار خواهد بود. حفظ تعادل در مواد مغذی برای اطمینان از وجود نیتروژن و فسفر کافی برای رشد میکروب‌ها بسیار ضروری است. همچنین ممکن است برای افزایش میزان حلالیت آلاینده‌ها و قرار گرفتن هر چه

<sup>۱</sup> Chemical Oxygen Demand (COD)

بیشتر آنها در معرض میکروب‌های تخریب‌کننده، از سورفاکتانت‌ها استفاده شود (Alipour and Azari, 2020).

توسعه پالایشگاه‌های نفت و گاز و همچنین صنایع پتروشیمی برای تولید محصولات متنوع، موجب تولید آلاینده‌ها و پساب‌های مختلف و خطرناک شده است. هر صنعتی به تناسب فرایند خود پساب خاصی را تولید می‌کند. بسیاری از صنایع پالایشی کاستیک دورریز خود را همراه با پساب تولیدی بدون در نظر گرفتن مسائل محیط‌زیستی در طبیعت رها می‌کنند (Nasr Esfahani et al., 2019, Karimi et al., 2020).

امروزه افزایش تولید پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی در نتیجه رشد روزافزون جمعیت و توسعه اقتصادی به‌عنوان یکی از مشکلات مهم محیط‌زیستی در دنیا مطرح هست که برای کاهش اثرات محیط‌زیستی ناشی از آن، طراحی تصفیه‌خانه و مدیریت پساب‌ها که در آن کاهش تولید و افزایش بازیافت آب پیش‌بینی شده، امری ضروری است. نگهداری از زمین و محیط‌زیست در هر حالتی از تولید، یک اصل اجباری است. مدیریت و جداسازی پساب‌هایی مانند کاستیک و انواع دیگر پساب‌های خطرناک، برای تصفیه بهتر آنها ضروری است (Barge and Vaidya, 2018, Pino-Cortés et al., 2020).

تصفیه پساب‌های صنعتی برای استفاده مجدد از این آب در صنایع، بدون به‌کارگیری فرایندهای تصفیه غشایی تقریباً غیرممکن است. از بین روش‌های تصفیه غشایی، نانوفیلتراسیون به‌عنوان یک فرایند تصفیه که سرعت شار آب بالا را فراهم می‌کند، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است. با استفاده از غشاهای نانوفیلتراسیون به جای غشاهای اسمز معکوس، می‌توان مقدار تقریبی ۲۰ درصد توان الکتریکی مصرفی را کاهش و سرعت جریان نفوذ را ۲ برابر کرد (Shi et al., 2011).

تاریخچه نانوفیلتراسیون به دهه ۷۰ میلادی بر می‌گردد که در سال‌های بعد از آن این فرایند پیشرفت زیادی در حذف آلاینده‌ها از آب داشته است (Van Der Bruggen and Vandecasteele, 2003). تکنیک غشایی نانوفیلتراسیون روشی محبوب برای حذف مواد آلی، رنگ، بو، طعم، مقدار باقیمانده مواد ضد عفونی‌کننده و ردیابی علف‌کش‌ها از آب است (Ahsan and Imteaz, 2019).

در پژوهشی دیگر که توسط اینسکاج و همکاران در سال ۲۰۲۱ انجام شد، به این نتیجه رسیدند که جداسازی هیدروکربن‌ها



در سال ۲۰۱۳ لیو و همکاران بر روی حذف یون سرب از عصاره اتانول جینسینگ به وسیله جذب دینامیک در ستون بستر ثابت کار کردند و تأثیر پارامترهای مختلف را بررسی کردند. برای بررسی تأثیر دبی، آزمایش‌ها با غلظت سرب  $4/99 \mu\text{g/L}$  و دمای  $55$  درجه سلسیوس و pH معادل ۸ و دبی از  $0/12$  تا  $\text{ml/min}$   $3/6$  انجام شد که رابطه مستقیمی بین افزایش دبی با افزایش درصد حذف سرب مشاهده شد، به طوری که با تغییر دبی از  $0/12$  به  $3/6$ ، حذف سرب از  $54/9$  درصد به  $92/3$  درصد افزایش یافت (Liu et al., 2013).

## ۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش، ابتدا پساب اولیه با استفاده از فرایند جذب، تصفیه شد و سپس آب تصفیه شده خروجی فرایند جذب به عنوان خوراک وارد فرایند نانوفیلتراسیون شد، بنابراین در این پژوهش، دو فرایند جذب در بستر ثابت و نانوفیلتراسیون به صورت سری پشت سر هم واقع شدند.

### ۲-۱- مواد و تجهیزات فرایند جذب در بستر ثابت

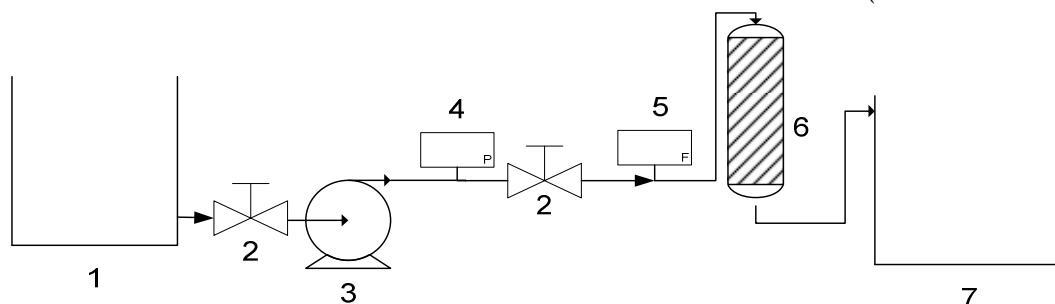
در این پژوهش، از پساب تولیدی پالایشگاهی به عنوان خوراک ورودی به مرحله جذب استفاده شد. پساب ابتدا وارد مخزن خوراک شده و سپس توسط پمپ به ستون جذب که به ارتفاع  $90$  سانتی‌متر و قطر  $4$  سانتی‌متر از آنتراسیت پر شده بود ارسال شد که خروجی ستون جذب به سمت مخزن آب هدایت شد. شماتیک دستگاه استفاده شده فرایند جذب در شکل ۱ و همچنین مشخصات آنتراسیت گرانوله استفاده شده در ستون جذب در جدول ۱ نشان داده شده است.

از آب بسیار دشوار است، ولی این جداسازی توسط فرایند نانوفیلتراسیون به صورت  $100$  درصد در فشار  $3$  بار قابل انجام است (Ainscough et al., 2021).

کایا و دایانیر در سال  $2020$ ، تصفیه و استفاده مجدد از پساب لباس شویی را بررسی کردند. مقدار بهینه pH را برابر  $8/5$ ، فشار  $12$  بار، دما  $30$  درجه سلسیوس و دبی  $2$  لیتر در دقیقه به دست آمد و به این نتیجه رسیدند که بیشترین تأثیر در حذف را عامل pH دارد و بقیه متغیرها تأثیر کمی بر روی تشکیل رسوب دارند (Kaya and Dayanir, 2020).

تصفیه پساب‌های پالایشگاهی و استفاده مجدد از این آبها موجب صرفه‌جویی در آب مورد نیاز صنایع و همچنین کاهش تولید پساب‌های آلوده می‌شود که می‌تواند عدم آلودگی محیط زیست را نیز به دنبال داشته باشد (Davoudi et al., 2014). به دلیل محدودیت‌های استفاده از غشای نانوفیلتراسیون، پساب تولیدی صنایع برای تصفیه و استفاده مجدد در سیستم، نیاز به فرایند پیش تصفیه برای استفاده از فرایند نانوفیلتراسیون دارد. در این پژوهش، فرایند جذب به وسیله آنتراسیت در بستر ثابت به عنوان مرحله پیش تصفیه انتخاب شد.

در سال  $2012$ ، چن و همکاران بر روی جذب کروم از محلول‌های آبی به کمک ساقه ذرت در یک ستون بستر ثابت کار کردند. تأثیر پارامترهای مختلف مانند عمق بستر  $1/4$ ،  $2/2$  و  $2/9$  سانتی‌متر، دبی جریان  $5$ ،  $10$  و  $15$  میلی‌لیتر در دقیقه، غلظت‌های کروم (VI) ورودی  $100$ ،  $200$  و  $300$  میلی‌گرم در لیتر و pH محلول ورودی  $2/66$ ،  $4/91$  و  $5/66$  بررسی شدند که این پژوهش مقدار جذب عالی برای حذف کروم (VI) از محلول آبی را بیان می‌کند (Chen et al., 2012).



**Fig. 1.** Schematic of laboratory device of adsorption process including: 1- Effluent tank, 2- Industrial valve, 3- Pump, 4- Pressure gauge, 5- Flow meter, 6- Adsorber column, 7- Outlet water tank

شکل ۱- شماتیک دستگاه آزمایشگاهی فرایند جذب شامل: ۱- مخزن پساب، ۲- شیر صنعتی، ۳- پمپ،

۴- فشارسنج، ۵- دبی‌سنج، ۶- ستون جذب، ۷- مخزن آب خروجی



جدول ۱- مشخصات فیزیکی آنتراسیت گرانوله استفاده شده

Table 1. Physical characteristics of granular anthracite used

Parameter	Method	Units	Typical values
Particle size	Astm 2862	mm	0.4-0.9
Bulk density	Astm 2854	gr/cc	0.96
Moisture content	-	%	0.32
Ash content	Astm 2866	%	4
Carbon content	-	%	92
Sulfur	-	%	0.4
Solid density	-	gr/cc	1.88

جدول ۲- متغیرها و سطوح آنها برای طرح مرکب مرکزی در فرایند جذب سطحی

Table 2. Variables and their surfaces for the central composite design in the adsorption process

Variable	Unit	Factor	Surface				
			-α	-1	0	1	+α
Flow	L/min	A	5	8.04	12.5	16.95	20
Time	min	B	5	18.58	38.5	58.42	72
pH	-	C	4	4.81	6	7.19	8

که در آن

$C_i$  و  $C_0$  به ترتیب غلظت ترکیبات هیدروکربنی در ورودی و خروجی فرایند هستند.

### ۲-۳- مواد و تجهیزات فرایند نانوفیلتراسیون

مهمترین ابزار موردنیاز فرایند فیلتراسیون پایلوت جداسازی غشایی است که برای انجام آزمایشها از آن استفاده شده و در شکل ۲ نشان داده شده است. این پایلوت یک مخزن مجهز به گرمکن تنظیم دما برای ذخیره سازی خوراک دارد که خوراک توسط پمپ فشار قوی به مدول غشایی وارد می شود و مقدار صحیح فشار بر روی سطح غشا برابر میانگین فشار ورودی مدول و خروجی ناتراوه است. مدول غشایی یکی از مهمترین بخش های پایلوت غشایی محسوب می شود. این مدول از نوع دیسکی و از جنس استیل زنگ نزن است و غشا به صورت دایره ای به قطر ۱۱ سانتی متر در آن قرار می گیرد. این غشا از جنس پلی آمید بوده که مشخصات این غشا در جدول ۴ آمده است.

### ۲-۲- آزمایش های جذب در بستر ثابت

در این آزمایش ها، بررسی جذب ترکیبات هیدروکربنی بر روی ستون جذب به صورت پیوسته انجام می شود. پارامترهای مهم طراحی مانند دبی سیال، زمان کارکرد جاذب و pH، بررسی می شود که متغیرها و سطح های این مسئله بهینه سازی بر طبق اصول طرح مرکب مرکزی<sup>۱</sup> و داده های آزمایشگاه محاسبه شده است. دبی راکتور، زمان نمونه گیری و pH به ترتیب با A، B و C کدگذاری می شوند. هر متغیر در ۵ سطح بررسی می شود (جدول ۲). در جدول ۳ طراحی آزمایش های فرایند جذب آمده است. درصد حذف هیدروکربن به عنوان پاسخ است. میزان درصد حذف به کمک معادله ۱ به دست آمده است

$$\%Re = \frac{C_i - C_0}{C_i} * 100 \quad (1)$$

<sup>3</sup> Central Composite Design (CCD)



جدول ۳- طراحی آزمایش‌ها در فرایند جذب سطحی

Table 3. Design of experiments in the adsorption process

Run	A(Q-L/min)	B(t-min)	C(pH)	Y(%Re)
1	12.50	38.50	6.00	50.96
2	8.04	18.58	7.19	55.16
3	8.04	18.58	4.81	53.11
4	16.96	58.42	7.19	38.12
5	12.50	38.50	6.00	50.11
6	5.00	38.50	6.00	52.86
7	8.04	58.42	4.81	40.96
8	12.50	5.00	6.00	57.16
9	16.96	18.58	7.19	53.13
10	16.96	58.42	4.81	35.16
11	8.04	58.42	7.19	42.11
12	20.00	38.50	6.00	32.16
13	12.50	38.50	6.00	49.93
14	12.50	38.50	6.00	49.74
15	12.50	38.50	6.00	50.06
16	12.50	38.50	4.00	39.11
17	12.50	38.50	8.00	44.70
18	16.96	18.58	4.81	47.16
19	12.50	38.50	6.00	48.96
20	12.50	72.00	6.00	33.28

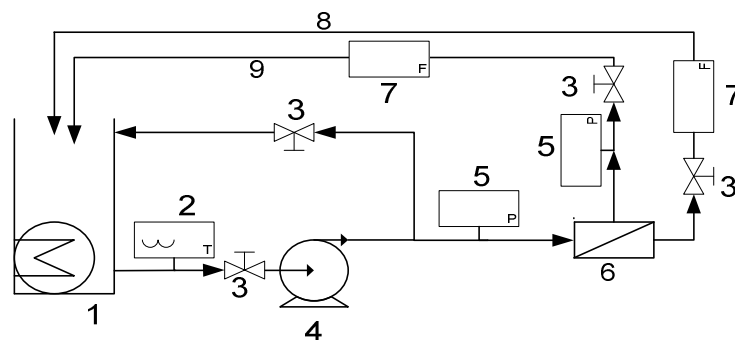


Fig. 2. Schematic of Nanofiltration process laboratory device including: 1- Feed tank equipped with heater, 2- Thermometer, 3- Industrial valve, 4- Pump, 5- Pressure gauge, 6- Membrane chamber, 7- Flow meter, 8- Permeate, 9- Retentate

شکل ۲- شماتیک دستگاه آزمایشگاهی فرایند نانوفیلتراسیون شامل: ۱- مخزن خوراک مجهز به گرمکن، ۲- دماسنج، ۳- شیر صنعتی، ۴- پمپ، ۵- فشارسنج، ۶- محفظه غشایی، ۷- دبی‌سنج، ۸- جریان تصفیه شده، ۹- جریان غلیظ دفع شده

جدول ۴- مشخصات غشای استفاده شده در فرایند نانوفیلتراسیون

Table 4. Specifications of the membrane used in the nanofiltration process

Firm	Model	Material	Thickness (mm)	Pore Size ( $\mu\text{m}$ )	Process pH	$P_{\text{max}}$ (MPa)	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Sepro	NF-1	PA	0.165	0.003	3-10	8.4	50



## ۲-۴- آزمایش‌های فرایند نانوفیلتراسیون

متغیرها و سطح‌های این مسئله بهینه‌سازی بر طبق اصول طرح مرکب مرکزی و داده‌های آزمایشگاه محاسبه شده است. مقدار فشار، دما و pH به ترتیب با A، B و C کدگذاری می‌شوند. هر

متغیر در ۵ سطح، بررسی شده است (جدول ۵). در جدول ۶ طراحی آزمایش‌ها در فرایند نانوفیلتراسیون نشان داده شده است. درصد حذف هیدروکربن به عنوان پاسخ است.

## جدول ۵- متغیرها و سطوح آنها برای طرح مرکب مرکزی در فرایند نانوفیلتراسیون

Table 5. Variables and their surfaces for the central composite design in the nanofiltration process

Variable	Unit	Factor	Surface				
			- $\alpha$	-1	0	1	+ $\alpha$
Pressure	barg	A	4	5.4	7.5	9.6	11
Temperature	C	B	15	18	22.5	27	30
pH	-	C	4	4.6	5.5	6.4	7

## جدول ۶- طراحی آزمایش‌ها در فرایند نانوفیلتراسیون

Table 6. Design of experiments in nanofiltration process

Run	A(Pressure-barg)	B(Temperature-C)	C(pH)	Y(%Re)
1	5.4	18.0	4.6	76.11
2	11.0	22.5	5.5	81.99
3	9.6	27.0	4.6	81.01
4	9.6	18.0	6.4	81.00
5	9.6	27.0	6.4	80.97
6	7.5	22.5	7.0	79.15
7	7.5	15.0	5.5	79.50
8	7.5	22.5	5.5	79.70
9	9.6	18.0	4.6	81.06
10	7.5	22.5	5.5	79.09
11	7.5	22.5	5.5	78.99
12	7.5	30.0	5.5	79.10
13	5.4	27.0	6.4	76.01
14	4.0	22.5	5.5	70.11
15	7.5	22.5	5.5	79.11
16	7.5	22.5	5.5	79.19
17	7.5	22.5	5.5	79.98
18	5.4	18.0	6.4	76.10
19	5.4	27.0	4.6	76.09
20	7.5	22.5	4.0	79.20





## ۳- نتایج و بحث

به صورت واقعی و کدینگ به دست آمده است:

(الف) ارتباط بین پاسخ و متغیرها در فرایند جذب به صورت واقعی

(۳)

$$\begin{aligned} \%Re = & -7.55240 + 0.98964 * Q(\text{lit}/\text{min}) + \\ & 0.026163 * t(\text{min}) + 19.56273 * \text{pH} - 2.54699E - \\ & 003 * Q(\text{lit}/\text{min}) * t(\text{min}) + 0.13506 * Q(\text{lit}/\text{min}) * \\ & \text{pH} - 0.020633 * t(\text{min}) * \text{pH} - 0.10261 * \\ & Q(\text{lit}/\text{min})^2 - 2.72840E - 003 * t(\text{min})^2 - \\ & 1.59424 * \text{pH}^2 \end{aligned}$$

(ب) ارتباط بین پاسخ و متغیرها در فرایند جذب به صورت کدینگ

(۴)

$$\begin{aligned} \%Re = & 49.87 - 3.85 * A - 6.76 * B + 1.58 * C - \\ & 0.23 * A * B + 0.72 * A * C - 0.49 * B * C - 2.04 * \\ & A^2 - 1.08 * B^2 - 2.25 * C^2 \end{aligned}$$

## ۳-۲-۱- آنالیز واریانس برای پاسخ فرایند جذب

نتایج رگرسیون RSM فرایند جذب طبق جدول ۷ است. مقدار عددی P-value میزان معنادار بودن هر متغیر را مشخص می‌کند به عبارت دیگر این مقدار میزان وابستگی متغیر وابسته (متغیر پاسخ) به هر متغیر مستقل را نشان می‌دهد. (اگر  $0.1 \leq P$  غیر معنادار باشد،  $0.1 < P < 0.05$  احتمالاً معنادار و  $P \leq 0.05$  معنادار است). همچنین مقدار  $R^2$  و A معادله رگرسیون به ترتیب برابر ۹۲/۵۴ درصد و ۱۳/۱۴۳ هستند. چون نسبت A خیلی بیشتر از ۴ است بنابراین معادله رگرسیون به خوبی داده‌های آزمایشگاهی را پوشش می‌دهد.

## جدول ۷- نتایج رگرسیون RSM فرایند جذب

Table 7. RSM regression results of adsorption process

Variable	Coefficient	Standard error	P-value
A-Q	-3.85031	0.766786	0.0005
B-t	-6.76373	0.766786	< 0.0001
C-pH	1.576587	0.766786	0.0668
AB	-0.22625	1.001855	0.8259
AC	0.71625	1.001855	0.4910
BC	-0.48875	1.001855	0.6362
A <sup>2</sup>	-2.04069	0.746446	0.0211
B <sup>2</sup>	-1.08256	0.746446	0.1776
C <sup>2</sup>	-2.25459	0.746446	0.0129

در این پژوهش، تصفیه پساب صنعتی برای استفاده مجدد از این آب در سیستم‌های صنعتی انجام شد. اغلب پژوهش‌های گذشتگان که در زمینه تصفیه پساب‌های صنعتی انجام شده است برای تصحیح مشخصات این پساب‌ها به منظور تخلیه به محیط زیست بوده است (Einollahipeer and Okati, 2022). پژوهش‌هایی نیز به منظور استفاده مجدد از این پساب‌ها انجام شده است. (Roudsari et al., 2017) در پژوهش‌هایی که به منظور استفاده مجدد از پساب تصفیه شده در سیستم‌های صنعتی انجام شده، مبحث گرفتگی غشا بسیار جدی است (Lashgari et al., 2022).

نوآوری این پژوهش نسبت به پژوهش‌های پیشین که برای استفاده مجدد از پساب انجام شده، استفاده از فرایند پیش تصفیه جذب برای جلوگیری از گرفتگی غشا در فرایند نانوفیلتراسیون بود. در این پژوهش، بهینه‌سازی پارامترهای فرایند جذب و نانوفیلتراسیون به صورت جداگانه انجام شد.

۳-۱- بهینه‌سازی سطح پاسخ<sup>۱</sup>

در این پژوهش، نرم افزار Design Expert<sup>۲</sup> به روش سطح پاسخ بر پایه اصول طرح مرکب مرکزی برای طراحی داده‌ها، مدل ریاضی و بهینه‌سازی استفاده شد. برای پیش‌بینی رفتار پاسخ، یک معادله چندجمله‌ای درجه دوم تعریف شد (معادله ۲)

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1, i < j}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

که در آن

$a_0$  مقدار ثابت،  $a_i$  آمین ضریب خطی،  $a_{ii}$  آمین ضریب درجه دوم،  $a_{ij}$  آمین ضریب اثر متقابل،  $x_i$  آمین متغیر مستقل، K تعداد متغیرها و  $\varepsilon$  خطای همراه است.

## ۳-۲- به دست آوردن معادله هدف فرایند جذب

عمل رگرسیون بر روی داده‌های جدول ۳ با استفاده از نرم افزار Design Expert انجام شده و ارتباط مقدار پاسخ با متغیرها

<sup>1</sup> Response Surface Methodology (RSM)

<sup>2</sup> Design-Expert Version 7.0.0



پارامترها برای ماکسیمم کردن درصد حذف فرایند جذب پیش‌بینی می‌کند. در این مرحله با مقدار بهینه خروجی نرم‌افزار آزمایش فرایند جذب انجام شد که مقدار حذف تقریبی ۵۷ درصد در واقعیت نیز مشاهده شد.

جدول ۸- مقدار بهینه متغیرهای فرایند جذب

Table 8. Optimal value of adsorption process variables

	A(Q-L/min)	B(t-min)	C(pH)	Y(%Re)
Actual	8.65	18.81	6.44	57.34

### ۳-۳- به دست آوردن معادله هدف فرایند نانوفیلتراسیون

عمل رگرسیون بر روی داده‌های جدول ۶ با استفاده از نرم‌افزار Design Expert انجام شد و ارتباط مقدار پاسخ با متغیرها به صورت واقعی و کدینگ به دست آمده است:

الف) ارتباط بین پاسخ و متغیرها در فرایند نانوفیلتراسیون به صورت واقعی

### ۳-۲-۲- اثر متقابل دو پارامتر بر روی پاسخ فرایند جذب

گراف‌های سه‌بعدی سطح پاسخ اثر متقابل دو پارامتر بر روی درصد حذف در فرایند جذب را نشان می‌دهند (شکل‌های ۳ تا ۵). همان‌طور که در شکل‌ها مشخص است با افزایش زمان سرویس‌دهی جذب و همچنین دبی سیال عبوری از بستر، درصد حذف کاهش می‌یابد. افزایش زمان موجب جذب ذرات بر روی سطح جاذب می‌شود و به همین دلیل با گذشت زمان سطح فعال جاذب کاهش می‌یابد که باعث کم شدن قدرت جذب می‌شود. افزایش دبی عبوری سیال از بستر باعث افزایش سرعت و کاهش زمان ماند سیال در بستر جاذب می‌شود، بنابراین در این حالت ذرات، فرصت کافی برای جذب بر روی جاذب را نداشته و به همین دلیل افزایش دبی موجب کاهش درصد حذف می‌شود. تأثیر مقدار pH بر روی درصد حذف بسیار ناچیز است.

### ۳-۲-۳- پیش‌بینی مقدار ماکسیمم نرم‌افزار Design Expert برای

#### پاسخ مدل فرایند جذب

نرم‌افزار Design Expert نقاط جدول ۸ را به عنوان مقدار بهینه

Design-Expert® Software

Re  
57.16  
32.16

X1 = A: Q(lit/min)  
X2 = B: t(min)

Actual Factor  
C: pH = 6.00

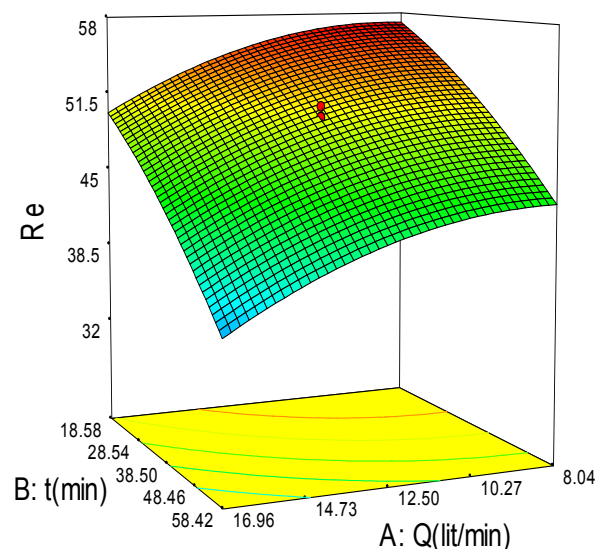
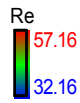


Fig. 3. Interaction of flow and time parameters on the removal percentage of the adsorption process

شکل ۳- اثر متقابل پارامترهای دبی و زمان بر روی درصد حذف فرایند جذب

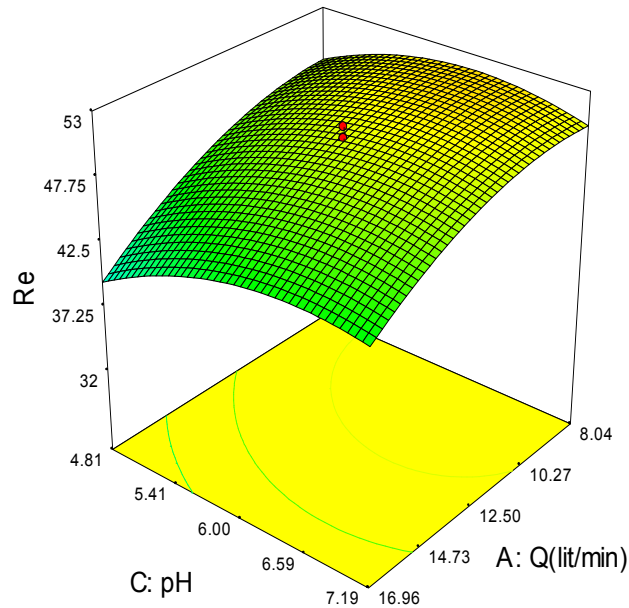


Design-Expert® Software



X1 = A: Q(lit/min)  
X2 = C: pH

Actual Factor  
B: t(min) = 38.50



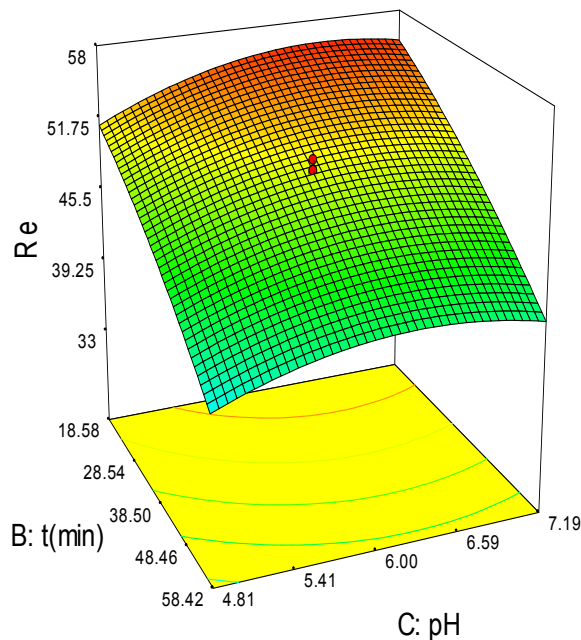
**Fig. 4.** Interaction of flow and pH parameters on the removal percentage of the adsorption process  
شکل ۴- اثر متقابل پارامترهای دبی و pH بر روی درصد حذف فرایند جذب

Design-Expert® Software



X1 = B: t(min)  
X2 = C: pH

Actual Factor  
A: Q(lit/min) = 12.50



**Fig. 5.** Interaction of time and pH parameters on the removal percentage of the adsorption process  
شکل ۵- اثر متقابل پارامترهای زمان و pH بر روی درصد حذف فرایند جذب



## ۳-۳-۲- اثر متقابل دو پارامتر بر روی پاسخ فرایند نانوفیلتراسیون

(۵)

شکل‌های ۶ تا ۸ گراف‌های سه بعدی سطح پاسخ اثر متقابل دو پارامتر بر روی درصد حذف در فرایند نانوفیلتراسیون را نشان می‌دهند. این شکل‌ها نشان می‌دهند که در فرایند نانوفیلتراسیون با افزایش فشار درصد حذف بیشتر می‌شود ولی متغیرهای دما و pH تأثیر چشمگیری بر روی درصد حذف ندارند. با افزایش فشار ذرات درون منافذ غشاگیر افتاده ولی در فشارهای کمتر، این ذرات راحت‌تر می‌توانند از غشا عبور می‌کنند. تأثیر فشار سطح غشا بر روی درصد حذف آلاینده‌گی مثبت است (Hassani et al., 2008, Nataraj et al., 2006)

$$\begin{aligned} \%Re = & 58.45736 + 5.10314 * \text{Pressure}(\text{barg}) - \\ & 0.18380 * \text{Temperature}(\text{C}) - 0.44195 * \text{pH} + \\ & 4.04061\text{E} - 004 * \text{Pressure}(\text{barg}) * \\ & \text{Temperature}(\text{C}) - 6.73435\text{E} - 004 * \\ & \text{Pressure}(\text{barg}) * \text{pH} - 1.57135\text{E} - 003 * \\ & \text{Temperature}(\text{C}) * \text{pH} - 0.24742 * \\ & \text{Pressure}(\text{barg})^2 + 3.89443\text{E} - 003 * \\ & \text{Temperature}(\text{C})^2 + 0.041805 * \text{pH}^2 \end{aligned}$$

(ب) ارتباط بین پاسخ و متغیرها در فرایند نانوفیلتراسیون به صورت کدینگ

(۶)

$$\begin{aligned} \%Re = & 79.33 + 2.91 * A - 0.063 * B - 0.020 * C + \\ & 3.750\text{E} - 003 * A * B - 1.250\text{E} - 003 * A * C - \\ & 6.250\text{E} - 003 * B * C - 1.07 * A^2 + 0.077 * B^2 + \\ & 0.033 * C^2 \end{aligned}$$

## ۳-۳-۳- پیش‌بینی مقدار ماکسیمم نرم‌افزار Design Expert برای

## پاسخ مدل فرایند نانوفیلتراسیون

نرم‌افزار Design Expert نقاط جدول ۱۰ را به‌عنوان مقدار بهینه پارامترها برای ماکسیمم کردن درصد حذف پیش‌بینی می‌کند. در این مرحله با مقدار بهینه خروجی نرم‌افزار آزمایش فرایند نانوفیلتراسیون انجام شد که مقدار حذف تقریبی ۸۱ درصد در واقعیت نیز مشاهده شد.

## ۳-۳-۱- آنالیز واریانس برای پاسخ فرایند نانوفیلتراسیون

نتایج رگرسیون RSM فرایند جذب در جدول ۹ آمده است. مقدار  $R^2$  و A معادله رگرسیون به ترتیب برابر ۹۶/۲۲ و ۱۹/۴۷۷ درصد هستند. به دلیل اینکه نسبت A خیلی بیشتر از ۴ است، بنابراین معادله رگرسیون داده‌های آزمایشگاهی را پوشش می‌دهد.

## جدول ۹- نتایج رگرسیون RSM فرایند نانوفیلتراسیون

Table 9. RSM regression results of nanofiltration process

Variable	Coefficient	Standard error	P-value
A-Pressure	2.907675	0.195346	< 0.0001
B-Temperature	-0.06317	0.195346	0.7531
C-pH	-0.02007	0.195346	0.9202
AB	0.00375	0.255232	0.9886
AC	-0.00125	0.255232	0.9962
BC	-0.00625	0.255232	0.9809
A <sup>2</sup>	-1.0716	0.190164	0.0002
B <sup>2</sup>	0.07745	0.190164	0.6924
C <sup>2</sup>	0.033256	0.190164	0.8647

## جدول ۱۰- مقدار بهینه متغیرهای فرایند نانوفیلتراسیون

Table 10. Optimal value of nanofiltration process variables

	A(P-barg)	B(T-°C)	C(pH)	Y(%Re)
Actual	9.58	18.04	4.62	81.35

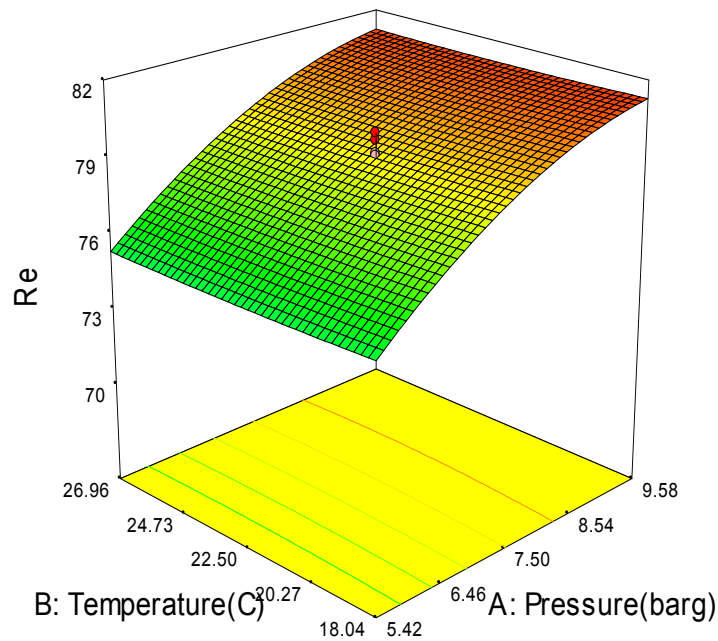


Design-Expert® Software



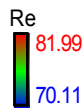
X1 = A: Pressure(barg)  
X2 = B: Temperature(C)

Actual Factor  
C: pH = 5.50



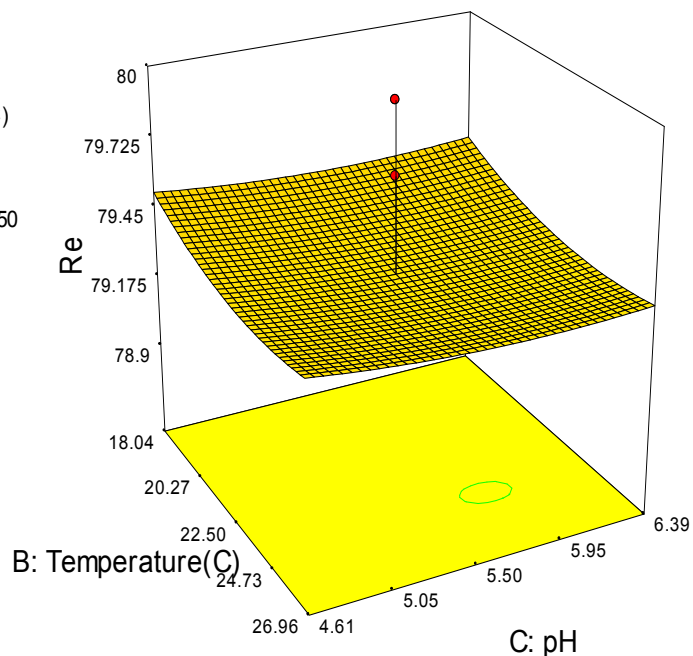
**Fig. 6.** Interaction of pressure and temperature parameters on the removal percentage of nanofiltration process  
شکل ۶- اثر متقابل پارامترهای فشار و دما بر روی درصد حذف فرایند نانوفیلتراسیون

Design-Expert® Software



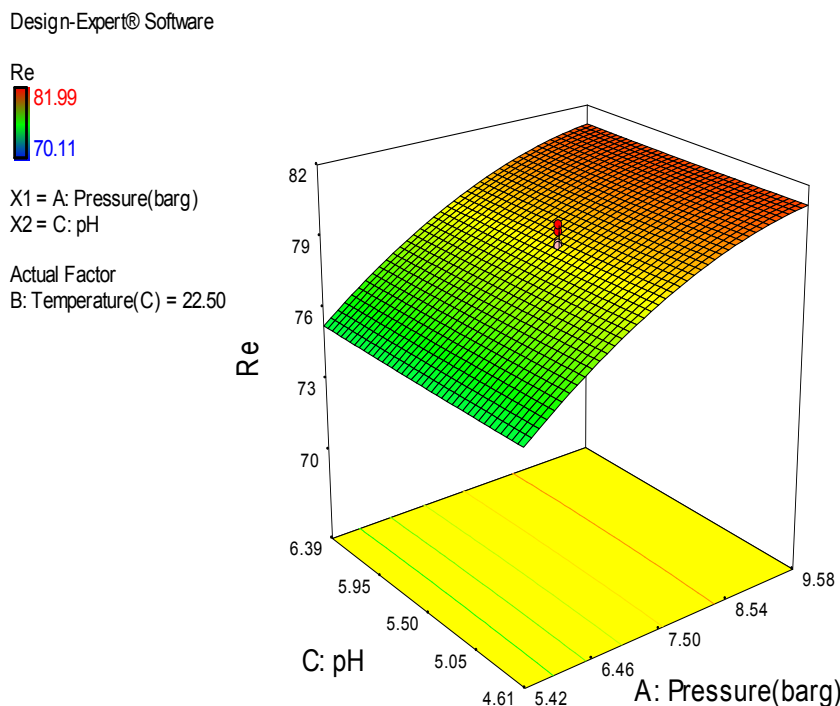
X1 = B: Temperature(C)  
X2 = C: pH

Actual Factor  
A: Pressure(barg) = 7.50



**Fig. 7.** Interaction of temperature and pH parameters on the removal percentage of nanofiltration process  
شکل ۷- اثر متقابل پارامترهای دما و pH بر روی درصد حذف فرایند نانوفیلتراسیون





**Fig. 8.** Interaction of pH and pressure parameters on the removal percentage of nanofiltration process

شکل ۸- اثر متقابل پارامترهای pH و فشار بر روی درصد حذف فرایند نانوفیلتراسیون

روی درصد حذف زیاد و بهینه دبی در محدوده آزمایش (۵ تا ۲۰ لیتر بر دقیقه) دبی ۸/۲۲ لیتر بر دقیقه بود. تأثیر pH پساب بر روی درصد حذف خیلی کم و بهینه pH در محدوده آزمایش (۴ تا ۸) مقدار ۶/۳ بود.

این فرایند توانست با ماکسیمم درصد حذف ۵۷/۵۴ درصد، مقدار ترکیبات هیدروکربنی را از مقدار ۵/۱ به ۲/۱۶ میلی‌گرم در لیتر در خروجی فرایند جذب برساند. خروجی فرایند جذب به‌عنوان خوراک فرایند نانوفیلتراسیون در نظر گرفته شد.

آزمایش‌های نانوفیلتراسیون نشان دادند که درصد حذف با افزایش فشار افزایش می‌یابد ولی متغیرهای دما و pH تأثیر چندانی بر روی درصد حذف ندارند. بهینه مقدار فشار در محدوده آزمایش (۴ تا ۱۱ بار گیج) مقدار ۹/۵۸ بار گیج و مقدار بهینه دما در محدوده آزمایش (۱۵ تا ۳۰ درجه سلسیوس) مقدار ۱۸/۰۴ درجه سلسیوس و همچنین مقدار بهینه pH در محدوده آزمایش (۴ تا ۷) مقدار ۴/۶۲ بود.

این فرایند توانست با مقدار ماکسیمم درصد حذف ۸۱/۳۵ درصد، مقدار ترکیبات هیدروکربنی را از مقدار ۲/۱۶ به ۰/۴

#### ۴- نتیجه‌گیری

پژوهش‌هایی که تاکنون در زمینه تصفیه پساب‌های صنعتی انجام شده، بیشتر با محوریت تصفیه پساب برای رهاسازی این آب‌ها به محیط‌زیست بوده است. هدف از این پژوهش، استفاده مجدد از پساب بود. در این پژوهش حذف ترکیبات هیدروکربنی از پساب صنعتی یک واحد پالایشگاهی با تلفیق دو فرایند جذب سطحی در بستر ثابت و نانوفیلتراسیون بررسی شد. مقدار غلظت پساب موجود ۵/۱ میلی‌گرم در لیتر بود و با توجه به اینکه آب ورودی به مرحله نانوفیلتراسیون حتماً باید کمتر از ۳ میلی‌گرم در لیتر ترکیبات هیدروکربنی داشته باشد در ابتدا قدرت حذف‌کنندگی ترکیبات هیدروکربنی موجود در پساب خروجی پالایشگاه با روش جذب سطحی بررسی شد.

آزمایش‌های جذب پیوسته نشان دادند که درصد حذف با افزایش دبی پساب بر روی ستون جذب و همچنین افزایش زمان کارکرد جذب کاهش می‌یابد. تأثیر زمان کارکرد بر روی درصد حذف خیلی زیاد و بهینه زمان در محدوده آزمایش (۵ تا ۷۲ دقیقه) زمان ۱۹/۸۹ دقیقه بود. تأثیر دبی ورودی پساب به بستر ثابت بر



## ۵- قدردانی

میلی‌گرم در لیتر در خروجی فرایند برساند. آب خروجی فرایند نانوفیلتراسیون با مشخصات بیان شده قابلیت مصرف در آن واحد صنعتی را دارد. این کار پژوهشی کمال تشکر را دارند.

## References

- Ahsan, A. & Imteaz, M. 2019. 14 - Nanofiltration Membrane Technology Providing Quality Drinking Water. In: Ahsan, A. & Ismail, A. F. eds. *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment*. Elsevier. 291-295.
- Ainscough, T. J., Oatley-Radcliffe, D. L. & Barron, A. R. 2021. Groundwater remediation of volatile organic compounds using nanofiltration and reverse osmosis membranes-a field study. *Membranes*, 11(1), 61.
- Alipour, Z. & Azari, A. 2020. COD removal from industrial spent caustic wastewater: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103678.
- Barge, A. S. & Vaidya, P. D. 2018. Wet air oxidation of cresylic spent caustic—a model compound study over graphene oxide (GO) and ruthenium/GO catalysts. *Journal of Environmental Management*, 212, 479-489.
- Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Xu, X. & Fu, K. 2012. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, 113, 114-120.
- Davoudi, M., Samieirad, S., Mottaghi, H. R. & Safadoost, A. R. 2014. The main sources of wastewater and sea contamination in the South Pars natural gas processing plants: prevention and recovery. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 19, 137-146.
- Einollahipeer, F. & Okati, N. 2022. Removal of Pb(II) from aqueous solution using response surface methodology with aminated magnetic graphene oxide synthesized from *Typha Latifolia*. *Journal of Water and Wastewater*, 33(1), 119-136. (In Persian)
- Hassani, A., Mirzayee, R., Nasser, S., Borghei, M., Gholami, M. & Torabifar, B. 2008. Nanofiltration process on dye removal from simulated textile wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5(3), 401-408.
- Karimi, A., Baziyar, S., Rafiei, M. & Savari, C. 2020. Study of spent caustic wastewater treatment methods in petrochemical plants and simulation of optimum process. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 50(3), 59-67. (In Persian)
- Kaya, Y. & Dayanir, S. 2020. Application of nanofiltration and reverse osmosis for treatment and reuse of laundry wastewater. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 18, 699-709.
- Lashgari, S., Lashgari, S., Keshavarz, F. & Esvandi, Z. 2022. Reverse osmosis and nano filtration membranes performance's comparison in assaluyeh industrial wastewater treatment. *Journal of Water and Wastewater*, 33(1), 1-11. (In Persian)
- Liu, W., Zhao, Z. & Guo, Y. 2013. Removal of lead Ions from ginseng ethanol extracts by dynamic adsorption in a fixed-bed column. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21, 227-231.
- Nasr Esfahani, K., Farhadian, M. & Solaimany Nazar, A. 2019. Interaction effects of various reaction parameters on the treatment of sulfidic spent caustic through Electro-Photo-Fenton. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(11), 7165-7174.
- Nataraj, S. K., Hosamani, K. M. & Aminabhavi, T. M. 2006. Distillery wastewater treatment by the membrane-based nanofiltration and reverse osmosis processes. *Water Research*, 40(12), 2349-2356.



- Pino-Cortés, E., Montalvo, S., Huiliñir, C., Cubillos, F. & Gacitúa, J. 2020. Characteristics and treatment of wastewater from the mercaptan oxidation process: a comprehensive review. *Processes*, 8(4), 425.
- Roudsari, M. H., Soltani, M., Seyedin, S. H. & Chen, P. 2017. Investigation on new method of spent caustic treatment. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST)*, 4, 7459-7464.
- Shi, J., Abid, A. D., Kennedy, I. M., Hristova, K. R. & Silk, W. K. 2011. To duckweeds (*Landoltia punctata*), nanoparticulate copper oxide is more inhibitory than the soluble copper in the bulk solution. *Environmental Pollution*, 159, 1277-1282.
- Van Der Bruggen, B. & Vandecasteele, C. 2003. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122, 435-445.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

