

بهینه سازی حذف نیترات از محلول های آبی به روش الکتروکوگولاسیون با استفاده روش پاسخ سطح

حمزه علی جمالی^۱، مریم مرادنیا^۲، محمد مهدی امام جمعه^۲، مسعود پناهی فرد^{۲*}

^۱گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران؛ ^۲گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی

مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران.

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۱۲

چکیده:

زمینه و هدف: نیترات یکی از مهم ترین آلاینده های موجود در طبیعت است که تهدیدی جدی برای بهداشت و سلامت انسان و کیفیت منابع آبی محسوب می شود. یکی از کارآمدترین روش های حذف این آلاینده، الکتروکوگولاسیون می باشد.

روش بررسی: این مطالعه تجربی، در مقیاس پایلوت انجام گردید. نمونه ها به صورت سنتتیک و در غلظت های ۳۰۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نیترات تهیه گردید. متغیرهای مستقل شامل زمان واکنش، اختلاف پتانسیل الکتریکی و pH بودند. عملکرد فرایند بر اساس درصد حذف نیترات ارزیابی شد. تعیین تعداد آزمایشات، آنالیز آماری داده های آزمایشگاهی و بهینه سازی کارایی حذف نیترات با به کارگیری روش پاسخ سطح و طرح مرکب مرکزی انجام شد.

یافته ها: نتایج نشان داد که غلظت نیترات، زمان واکنش، اختلاف پتانسیل الکتریکی و pH، مربع غلظت نیترات و اثرات متقابل غلظت نیترات- اختلاف پتانسیل الکتریکی، غلظت نیترات- زمان واکنش، غلظت نیترات- pH و اختلاف پتانسیل الکتریکی- زمان واکنش، مهم ترین پارامترهای تأثیرگذار بر روی حذف نیترات به روش الکتروکوگولاسیون بودند. کارایی حذف نیترات در شرایط بهینه (زمان واکنش ۶۸ دقیقه، اختلاف پتانسیل الکتریکی ۱۷ ولت و pH برابر با ۸،۱۰) بود. درجه مطلوبیت مدل در این شرایط ۹۸٪ بود.

نتیجه گیری: الکتروکوگولاسیون فرایندی مؤثر در کاهش نیترات است؛ همچنین روش پاسخ سطح با استفاده از طرح مرکب مرکزی برای بهینه سازی متغیرهای مؤثر در فرایند حذف نیترات به روش الکتروکوگولاسیون مناسب است.

واژه های کلیدی: حذف نیترات، الکتروکوگولاسیون، روش پاسخ سطح، طرح مرکب مرکزی، بهینه سازی.

مقدمه:

منابع آبی شامل تخلیه فاضلاب خانگی، استفاده از کودهای شیمیایی ازت دار و فضولات حیوانی در کشاورزی و فعالیت های صنعتی می باشند که به ۱ معضل زیست محیطی جهانی تبدیل شده است (۴). نیترات، یونی پایدار و با قابلیت انحلال بالا است؛ بنابراین تمایل بسیار کمی به جذب سطحی و ترسیب دارد که این خصوصیت حذف نیترات از محلول های آبی را مشکل و پرهزینه ساخته است (۵).

نیترات یکی از آلاینده های مهم در محلول های آبی به شمار می رود (۱). غلظت بالای نیترات تهدیدی جدی برای کیفیت منابع آب و بهداشت عمومی می باشد (۲). ایجاد عوارض نامطلوب بهداشتی بر روی نوزادان، زنان باردار و داشتن سمیت بر روی اکوسیستم های آبی از مهم ترین اثرات نامطلوب غلظت های بالای نیترات در محلول های آبی است (۳). منابع ورود نیترات به

*نویسنده مسئول: قزوین- دانشگاه علوم پزشکی قزوین- مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت- گروه مهندسی بهداشت محیط

محیط- تلفن: ۰۹۱۲۰۷۹۵۱۶۸، E-mail: masoudpanahifard@gmail.com

کارآیی حذف نیترات به روش الکتروکودگولاسیون (با استفاده از الکتروکود آلومینیوم و در راکتور پیوسته) انجام شد.

روش بررسی:

این پژوهش به صورت تجربی و در مقیاس پایلوت انجام گرفت. نمونه های مورد استفاده در این آزمایش به صورت سنتیک تهیه شد. راکتور ناپیوسته مورد استفاده در این آزمایش از جنس پلکسی گلاس، با ابعاد $120 \times 132 \times 300$ میلی متر طراحی و ساخته شد. در این آزمایش از ۵ الکتروکود آلومینیوم با ابعاد $(3 \times 100 \times 250)$ میلی متر استفاده شد که به صورت موازی با فاصله ثابت (۵ میلی متر) از یکدیگر قرار داده شدند. حجم نمونه $3/66$ لیتر بود و ۲۰۰ میلی متر از طول الکتروکود در محلول آبی قرار داشت. تمام آزمایشات در دمای 25 ± 1 انجام شد. متغیرهای این مطالعه شامل، غلظت اولیه نیترات ($300-100$ میلی گرم بر لیتر)، میزان جریان الکتریکی $2/5-1$ آمپر، اختلاف پتانسیل ($30-0$ ولت)، زمان الکترولیز ($70-50$ دقیقه) و pH ($10-8$) بودند. محدوده متغیرهای مستقل این مطالعه از مطالعات قبلی و آزمایشات مقدماتی انجام شده توسط محققین تعیین شد ($15, 21$). محلول نیترات ($300-100$ میلی گرم بر لیتر بر حسب NO_3^-) با ترکیب نیترات سدیم در نمونه های آب رقیق سازی شده تهیه گردید. برای تنظیم pH از محلول هیدروکسید سدیم استفاده می شد. غلظت نیترات با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV (مدل SHIMADZU, UV1700) و در طول موج 220 نانومتر به دست می آمد؛ همچنین برای جلوگیری از تداخل هیدروکسیدها و کربنات ها از اسید کلریدریک ۱ نرمال استفاده می شد (22). جریان مستقیم (0-30V, 0-2.5A, ISO-TECH, IPS-1820D) با استفاده از ۵ الکتروکود از نمونه محلول عبور داده می شد. حذف نیترات بعد از فرایند الکتروکودگولاسیون با استفاده از رابطه (۱) به دست آمد.

تکنولوژی های مختلف فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی برای حذف نیترات از محلول های آبی مورد استفاده قرار می گیرد که از جمله آن ها می توان به اسمز معکوس، الکترودیالیز، تبادل یون، دنیتریفیکاسیون و تجزیه زیستی اشاره نمود ($2, 6$). در فرایند الکتروکودگولاسیون واکنش های شیمیایی و شناورسازی، ناشی از انتقال الکترون بین محلول و الکتروکودها است. الکتروکودهای مورد استفاده در این فرایند از جنس آهن و آلومینیوم می باشند. جریان الکتریکی برقرار شده بین ۲ الکتروکود باعث اکسیداسیون فلز می گردد ($7, 8$). روش الکتروکودگولاسیون دارای مزایایی شامل بهره برداری و نگهداری ساده و ارزان، پایین بودن حجم لجن تولیدی و عدم نیاز به مواد شیمیایی، کارآیی بالا و سازگاری با محیط زیست است ($9, 10$). این فرایند به طور موفقیت آمیزی برای حذف آلاینده های مختلف از قبیل کاهش ترکیبات فنولی، کاهش رنگ، حذف فلزات سنگین و یون های مختلف مانند آرسنیک، فلوراید، نیترات، فسفات، سولفات، روی، مس، کادمیوم، نیکل، کروم، جیوه از محلول ها با کارآیی بالا بوده است ($11-18$). از محدودیت های روش های کلاسیک می توان به صرف زمان و تعداد آزمایشات زیاد، هزینه بالای مواد مصرفی و خطای بالا اشاره کرد. در روش های کلاسیک، برای بررسی اثرات ۱ متغیر بر روی ۱ فرایند، با ثابت نگه داشتن سایر متغیرها، در هر آزمایش فقط ۱ متغیر تغییر داده می شود و اثرات آن روی فرایند مورد بررسی قرار می گیرد؛ بنابراین به کارگیری روش های طراحی آماری آزمایشات مانند روش پاسخ سطح و طرح مرکب مرکزی علاوه بر رفع محدودیت های مورد اشاره در بالا، می توان اثرات متقابل متغیرها را نیز مورد بررسی قرار داد (19). بسیاری از محققان استفاده از این روش را برای مطالعه حذف آلاینده های مختلف اقتصادی می دانند ($15, 20$). این مطالعه به منظور بهینه سازی

$$(۱) \quad \text{غلظت نهایی - غلظت اولیه} / \text{غلظت اولیه} \times 100 = (\%) \text{ کار آبی حذف نیترات}$$

طراحی آماری آزمایشات و آنالیز داده ها با به کارگیری روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی توسط نرم افزار 7 Design Expert انجام شد. ابتدا ۴ متغیر مستقل شامل غلظت اولیه نیترات، زمان واکنش، pH و ولتاژ در ۳ سطح (۱، ۰، -۱) مورد کدگذاری قرار گرفتند. کدگذاری سطوح متغیرها با استفاده از رابطه (۲) انجام شد.

$$(۲) \quad \text{سطح کد گذاری شده متغیرها} = \frac{\text{حد متوسط} - \text{حد بالا (یا پایین)}}{\text{اختلاف دو سطح}}$$

تعداد آزمایشات این مطالعه با استفاده از رابطه (۳) به دست آمد که در آن N تعداد آزمایش، K تعداد فاکتورها یا متغیرهای مستقل و C₀ تعداد نقاط مرکزی می باشد؛ بنابراین در این مطالعه، ۱ طرح مرکب مرکزی با ۱۶ آزمایش فاکتوریل، ۸ آزمایش محوری و ۶ تکرار در نقطه مرکزی و در مجموع ۳۰ آزمایش انجام شد. ترتیب انجام آزمایشات و نتایج آزمایشگاهی در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

$$(۳) \quad N = 2^K + 2K + C_0$$

در این مطالعه، رفتار سیستم با استفاده از معادله (۴) که ۱ مدل چند جمله ای تجربی درجه دوم می باشد، مورد بررسی قرار گرفت که متغیر Y پاسخ، i ثابت خطی، z ثابت درجه دوم، B ثابت رگرسیون، k تعداد فاکتورهای مورد مطالعه و بهینه شده در آزمایشات و e خطای تصادفی هستند.

$$(۴) \quad Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{ii \leq jj} \sum_j^k \beta_{ij} x_i x_j + \dots + e$$

به منظور بررسی روابط پیچیده بین ۴ متغیر مستقل و متغیر پاسخ بر روی نتایج آزمایشات آزمون تحلیل واریانس انجام شد. کیفیت برازش مدل چند جمله ای درجه دوم آماری با ضریب تبیین (R²) و ضریب تغییرات (Coefficient of variation) بیان گردید و معنی داری آماری آن ها توسط آزمون فیشر (F-test) مورد کنترل قرار گرفت. از نظر آماری مدلی مناسب است که آزمون نقص برازش (lack of fit) آن معنی دار نبوده و دارای بالاترین مقدار ضریب تبیین (R²)، ضریب تبیین تعدیل شده (R²_{adjusted})، ضریب تبیین پیش بینی (R²_{predicted}) باشد و CV آن در محدوده ۱۰٪ باشد. عوامل مدل در سطح اطمینان ۹۵٪، توسط P مورد ارزیابی قرار گرفتند؛ سپس واژه هایی که از نظر آماری معنی دار نبودند، از مدل حذف

یافته ها:

ماتریس طراحی تحقیق و نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. همان گونه که در جدول مشاهده می گردد، کمترین و بیشترین میزان حذف نیترات مربوط به غلظت اولیه نیترات، زمان واکنش، ولتاژ و pH به ترتیب ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ۷۰ دقیقه، ۲۷ ولت و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ۵۰ دقیقه، ۱۷ ولت و ۸ بود.

جدول شماره ۱: ماتریس طراحی تحقیق و نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی

شماره آزمایش	سطوح متغیرها (بر اساس مقادیر واقعی و کد شده)			حذف نیترات (%)
	A: غلظت نیترات (میلی گرم در لیتر)	B: زمان واکنش (دقیقه)	C: ولتاژ (ولت)	
۱	(۱)۳۰۰	(۱)۷۰	(-۱)۱۷	۷۶
۲	(۰)۲۰۰	(۰)۶۰	(۱)۱۰	۸۷
۳	(۰)۲۰۰	(۰)۶۰	(۰)۹	۷۸
۴	(۱)۳۰۰	(۰)۵۰	(-۱)۸	۶۱
۵	(-۱)۱۰۰	(۰)۶۰	(۰)۹	۶۰
۶	(-۱)۱۰۰	(۱)۷۰	(-۱)۸	۶۶
۷	(۰)۲۰۰	(۰)۶۰	(۰)۹	۸۰
۸	(۱)۳۰۰	(-۱)۵۰	(۱)۱۰	۷۸
۹	(۰)۲۰۰	(۰)۶۰	(۰)۹	۸۵
۱۰	(۱)۳۰۰	(۱)۷۰	(۰)۹	۶۸
۱۱	(-۱)۱۰۰	(۱)۷۰	(۱)۱۰	۸۰
۱۲	(-۱)۱۰۰	(-۱)۵۰	(-۱)۸	۲۳
۱۳	(۰)۲۰۰	(۰)۶۰	(-۱)۸	۷۲
۱۴	(۰)۲۰۰	(۰)۶۰	(-۱)۱۷	۶۵
۱۵	(۱)۳۰۰	(۱)۷۰	(-۱)۱۷	۷۷
۱۶	(۱)۳۰۰	(-۱)۵۰	(-۱)۸	۷۸
۱۷	(-۱)۱۰۰	(۱)۷۰	(۱)۱۰	۹۱
۱۸	(-۱)۱۰۰	(-۱)۵۰	(-۱)۸	۴۹
۱۹	(-۱)۱۰۰	(۱)۷۰	(-۱)۸	۵۱
۲۰	(۰)۲۰۰	(۰)۶۰	(۰)۹	۷۶
۲۱	(-۱)۱۰۰	(-۱)۵۰	(۱)۱۰	۵۰
۲۲	(۰)۲۰۰	(۰)۶۰	(۰)۹	۷۵
۲۳	(۱)۳۰۰	(۰)۶۰	(۰)۹	۷۲
۲۴	(۰)۲۰۰	(۰)۶۰	(۰)۹	۸۶
۲۵	(۱)۳۰۰	(۱)۷۰	(۱)۱۰	۹۲
۲۶	(۰)۲۰۰	(-۱)۵۰	(۰)۹	۶۳
۲۷	(۱)۳۰۰	(-۱)۵۰	(۱)۱۰	۹۰
۲۸	(-۱)۱۰۰	(-۱)۵۰	(۱)۱۰	۸۰
۲۹	(۰)۲۰۰	(۱)۷۰	(۰)۹	۸۲
۳۰	(۰)۲۰۰	(۰)۶۰	(۰)۹	۷۸

جدول شماره ۲ نشان داده شده است. همان گونه که در جدول ارائه شده است، مدل مرتبه دوم از نظر آماری معنی دار است.

نتایج آنالیز واریانس عوامل مدل مرتبه دوم پاسخ سطح در حذف نیترات با استفاده از روش الکتروکودگولاسیون و سایر شاخص های آماری در

جدول شماره ۲: نتایج آنالیز واریانس عوامل مدل مرتبه دوم اصلاحی پاسخ سطح در کارآیی حذف نیترات

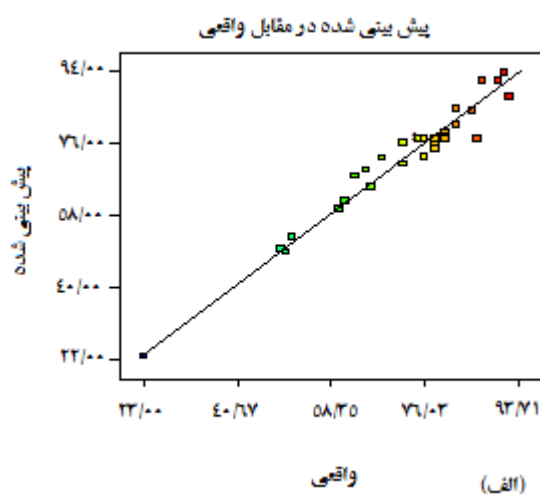
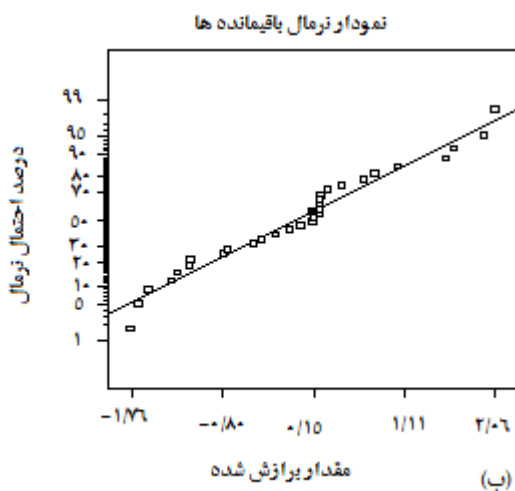
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P	نتیجه	سایر شاخص های آماری
مدل	۶۰۸۳/۵	۱	۶۷۶/۰۴	۳۴/۶	<۰/۰۰۰۱	معنی دار	$R^2=۰/۹۵$
A	۱۱۲۱/۱۲	۱	۱۱۲۰/۲۲	۶۷/۰۲	<۰/۰۰۰۱	معنی دار	$AdjR^2=۰/۹۲$
B	۶۸۵/۲	۱	۶۸۴/۵	۳۴/۸۸	<۰/۰۰۰۱	معنی دار	$PredR^2=۰/۸۴$
C	۱۰۵۷/۵	۱	۱۰۵۸	۵۴/۰۱	<۰/۰۰۰۱	معنی دار	$Mean=۷۲/۳۰$
D	۱۸۲۱	۱	۱۸۲۰/۰۶	۹۲/۹۲	<۰/۰۰۰۱	معنی دار	$SD=۴/۴۳$
AB	۴۰۰/۳	۱	۴۰۰	۲۰/۵	۰/۰۰۰۲	معنی دار	$CV=۶/۱۲$
AC	۱۳۱/۷۵	۱	۱۳۲/۲۵	۶/۷۵	۰/۰۱۷۲	معنی دار	$AP=۲۷/۷$
AD	۲۱۰	۱	۲۱۰/۲۵	۱۰/۸	۰/۰۰۳۸	معنی دار	
BC	۱۷۰	۱	۱۶۹	۸/۶۶	۰/۰۰۸۲	معنی دار	
A ²	۴۹۰/۲۵	۱	۴۹۰/۰۵	۲۵/۰۴	<۰/۰۰۰۱	معنی دار	
باقیمانده	۳۹۲	۲۰	۱۶/۹۰				
نقص برازش	۳۱۴/۹۵	۱۵	۲۱/۰۱	۱/۳۷۸	۰/۳۸۹۵	عدم معنی داری	
خطای خالص	۷۶/۹۰	۵	۱۵/۳۷				
کل	۶۴۷۷	۲۹					

R^2 : Coefficient of Determination; $AdjR^2$: Adjusted R^2 ; $PredR^2$: Predicted R^2 ; SD : Standard Deviation; CV : Coefficient of Variance, AP : Adequate Precision

$$(۵) \quad ۲۶/۷۷ + ۷/۹A + ۶/۱۶B + ۷/۶۶C + ۱۰/۰۱D - ۵/۰۲AB - ۲/۸۹AC - ۳/۲۷BC - ۸/۲۶A^2 = \text{درصد حذف نیترات}$$

مقدار برازش شده توسط مدل را برای میزان حذف نیترات را نشان می دهند. همان گونه که در این نمودارها مشاهده می گردد، نقاط نسبتاً روی ۱ خط مستقیم قرار گرفته اند که نشان دهنده توزیع نرمال در بین مقادیر باقیمانده ها است.

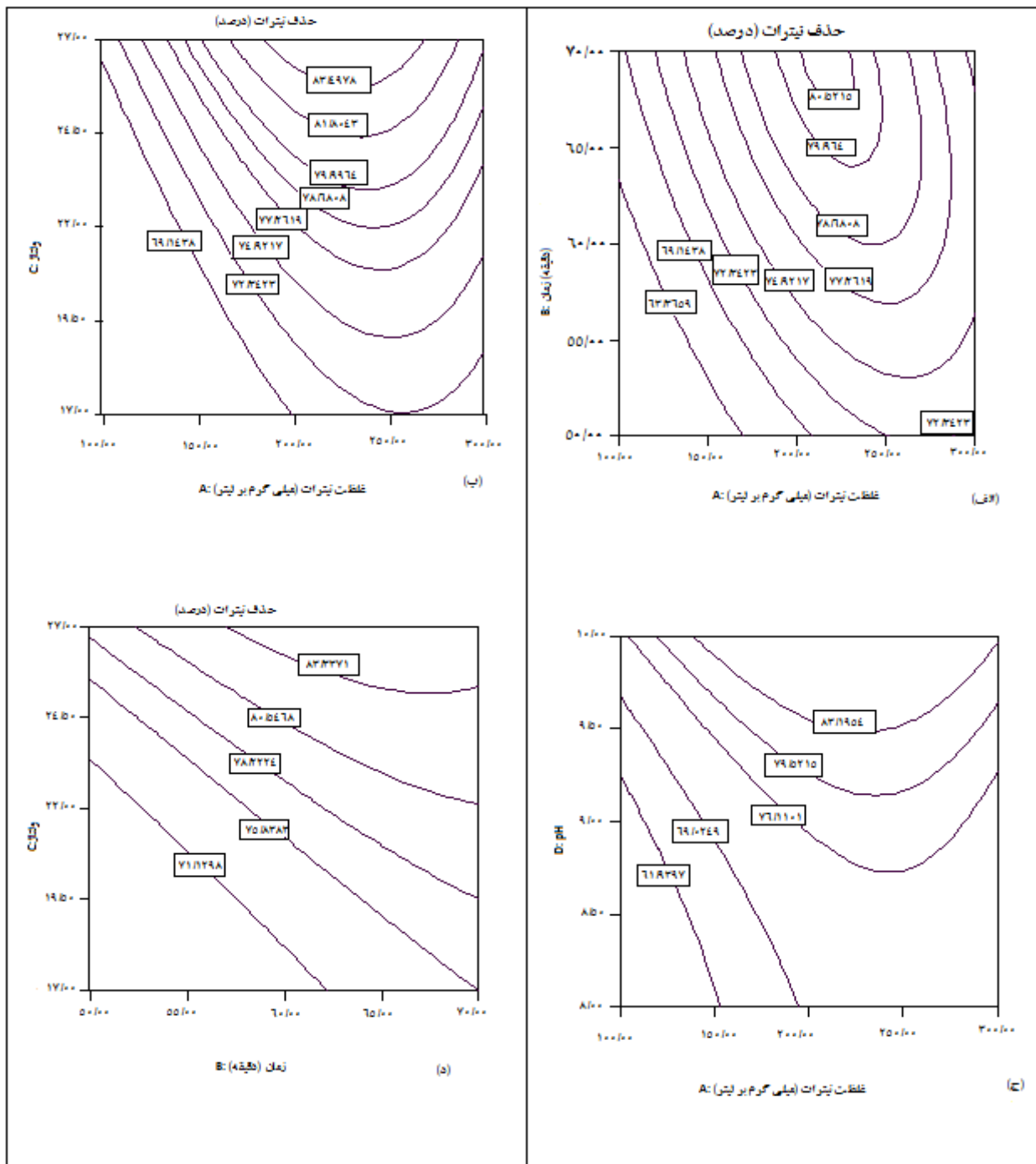
پس از حذف واژه هایی که از نظر آماری معنی دار نبودند، معادله اصلاح شده نهایی مدل به صورت رابطه (۵) حاصل شد. تصویر شماره ۲- (الف) مقادیر پاسخ پیش بینی شده توسط مدل با مقادیر واقعی و تصویر شماره ۲- (ب)، پراکنش باقیمانده ها نسبت به



تصویر شماره ۲: (الف) مقادیر پاسخ پیش بینی شده توسط مدل با مقادیر واقعی و (ب) پراکنش باقیمانده ها نسبت به مقدار برازش شده

بهترین نتایج حذف نیترات به دست آمده در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. تصویر شماره ۳ نمودارهای تراز اثرات متقابل متغیرهای موثر در حذف نیترات را نشان می دهد.

واکنش متقابل بین ۴ متغیر مستقل و متغیر وابسته (پاسخ) بر مبنای معادله رگرسیون (معادله ۵) و نمودارهای هم تراز رابطه متقابل بین آن ها و متغیر پاسخ شده است.



تصویر شماره ۳: اثرات متقابل متغیرهای مختلف بر حذف نیترات در طی فرایند الکتروکودگولاسیون

با به کارگیری داده های پیش بینی شده از مدل انتخابی در نرم افزار مورد استفاده، بهینه سازی عددی (Numerical) انجام شد. نتایج بهینه سازی برای حذف نیترا، عبارت از غلظت اولیه نیترا ۲۲۰ میلی گرم در لیتر، زمان واکنش ۶۸ دقیقه، اختلاف پتانسیل الکتریکی ۱۷ ولت و $pH=10$ بود. در این شرایط میزان حذف نیترا ۸۸٪ و میزان مطلوبیت مدل ۹۸٪ بود. نتایج آزمایشگاهی میزان حذف نیترا را در شرایط بهینه پیش بینی شده توسط مدل توسعه یافته، ۹۰٪ نشان داد.

بحث:

طبق نتایج این مطالعه، مدل درجه دوم، مدلی مناسب جهت پیش بینی نتایج حاصل از فرایند الکتروکواگولاسیون در حذف نیترا است. نزدیک بودن R^2 به عدد ۱، مطلوب است و یک توافق مطلوب با $R^2_{adjusted}$ ضروری است (۲۳). بالا بودن عدد R^2 ، تطابق کافی و رضایت بخش داده های آزمایش بر مدل مرتبه دوم را تأیید می کند. با توجه به این که در این مطالعه R^2 برابر ۰/۹۵ و ضریب $R^2_{adjusted}$ ۰/۹۲ به دست آمد؛ بنابراین مدل درجه دوم اصلاح شده برازش خوبی بر داده ها دارد که نشان دهنده اعتبار مدل در برآورد کارایی حذف نیترا است. بالا بودن ضریب R^2 رضایت بخشی بین داده های محاسباتی و آزمایشگاهی را تضمین می کند. آزمون نقص برازش توصیف کننده ی داده ها حول مدل برازش شده است و در صورتی که مدل به خوبی برازش نگردد، آزمون مربوط به آن معنی دار است (۲۳). آزمون نقص برازش برای حذف نیترا معنی دار نبود که نشان دهنده برازش داده ها بر مدل انتخابی است ($P=0/3895$). با توجه به ضریب تبیین در آنالیز رگرسیون (معادله ۵)، نتایج نشان داد که درصد حذف نیترا به مرتبه اول ۴ متغیر مستقل غلظت نیترا (A)، زمان واکنش (B)، ولتاژ (C) و pH (D)، مرتبه دوم متغیر غلظت نیترا و همچنین اثرات متقابل بین متغیرهای غلظت نیترا و زمان واکنش (AB)، غلظت نیترا و ولتاژ (AC) و زمان واکنش و ولتاژ (BC) وابسته است؛

همچنین نتایج تحلیل واریانس ارائه شده در جدول شماره ۲ نشان می دهد که اثر مرتبه اول هر ۴ متغیر مستقل، ۳ اثر متقابل و ۱ اثر مرتبه دوم معنی دار بوده و اثر قابل توجهی روی حذف نیترا در طی فرایند الکتروکواگولاسیون دارند. مقدار $P < 0/0001$ بر معنی دار بودن مدل در حذف موثر نیترا دلالت دارد. ضریب تغییرات (CV)، دامنه تغییرات داده ها را توصیف می نماید و معیاری برای بیان میزان انحراف معیار است که به صورت درصد میانگین بیان می شود. مقادیر پایین CV، بیانگر تکرار پذیری مدل است. به طور کلی میزان بالای CV نمایانگر اختلاف زیاد از میانگین بوده و مدل رضایت بخشی از داده ها به دست نخواهد آمد. حداکثر CV قابل قبول برای رضایت بخش بودن نتایج مدل ۱۰٪ است (۲۴). مقدار CV برای حذف نیترا در این مطالعه ۶/۱۲٪ بود که در محدوده قابل قبول است و نشان دهنده ی دقت بالا در نتایج به دست آمده از آنالیز واریانس است. نتایج ارائه شده در جدول شماره ۳ نشان می دهد که دقت کافی (Adequate precision) مدل ۲۷/۷ است. مقدار AP نشان دهنده نسبت سیگنال به نویز است و مقادیر بالاتر از ۴ نشان دهنده برازش خوب مدل بر داده ها است (۲۵). مقدار AP در این مطالعه برابر با ۲۷/۷ است که بیانگر قرار گرفتن مدل به دست آمده در فضای طراحی است.

تصویر شماره ۲- الف نشان می دهد که مقادیر پاسخ پیش بینی شده توسط مدل با مقادیر مشاهده شده (واقعی) همبستگی دارد. نقاط داده ها نسبتاً نزدیک به هم پراکنده شده اند و دارای رفتاری خطی هستند. در نتیجه این نمودار نشان می دهد که بین داده های واقعی و داده های به دست آمده از مدل توافق کافی وجود دارد. باقیمانده های ناشی از مقدار برازش شده توسط مدل برای قضاوت در مورد کفایت مدل ارزشمند هستند. تصویر شماره ۲- ب نشان می دهد که توزیع باقیمانده ها به صورت رضایت بخشی نرمال است. به طوری که نمودار باقیمانده ها دارای رفتار خطی است و می توان یک خط مستقیم در نظر گرفت که نشان دهنده صحت پیش بینی مدل است (۲۶).

همان گونه که در تصویر شماره ۳- الف مشاهده می گردد، با افزایش زمان واکنش و غلظت نیترات، درصد حذف نیترات افزایش می یابد، به طوری که در نقطه بهینه (غلظت حدود ۲۴۰ میلی گرم در لیتر و زمان واکنش ۶۸ دقیقه) راندمان حذف ۸۰٪ است؛ اما بعد از این نقطه درصد حذف روند کاهشی پیدا می کند. دلیل کاهش درصد حذف بعد از این نقطه ممکن است ناشی از ترسیب هیدروکسیدهای فلزی بر سطح الکترودها و در نتیجه کاهش میزان حذف نیترات باشد. مطالعات سایر محققین نشان داد که با افزایش غلظت اولیه نیترات، زمان واکنش برای رسیدن به غلظت مجاز این آنیون در آب افزایش می یابد (۲۷، ۲۴، ۱۵). بذرافشان و همکاران نیز زمان واکنش بهینه را برای غلظت اولیه نیترات ۵ میلی گرم در لیتر ۶۰ دقیقه گزارش نمودند که تقریباً با نتایج این تحقیق همخوانی دارد (۲۸). مطالعات مختلف، غلظت اولیه نیترات را عامل مهمی در درصد حذف نیترات به وسیله فرایند الکتروکودگولاسیون اعلام کرده اند. نتایج تحقیق سوزان در حذف نیترات توسط الکتروکودگولاسیون در غلظت های ۷۰۰-۳۰۰ میلی گرم در لیتر نشان داد که در طی این فرایند، با افزایش غلظت نیترات درصد حذف نیترات افزایش یافت؛ همچنین زمانی که غلظت نیترات از ۳۰۰ میلی گرم در لیتر به ۷۰۰ میلی گرم در لیتر افزایش یافت، مقدار نیترات جذب شده به لخته های هیدروکسیدی موجود در محیط آبی از ۲۲۶ به ۶۶۹ میلی گرم بر گرم افزایش یافت. در ضمن زمان واکنش بهینه ۶۰ دقیقه بود که با نتایج این مطالعه تقریباً هم خوانی دارد (۲۹).

تصویر شماره ۳- ب نشان می دهد که با افزایش غلظت نیترات و ولتاژ، درصد حذف نیترات افزایش می یابد، درصد حذف نیترات در نقطه بهینه (غلظت حدود ۲۵۰ میلی گرم و اختلاف پتانسیل حدود ۲۶ ولتاژ) ۸۳٪ می باشد. در حالی که در غلظت و ولتاژ بالاتر درصد حذف نیترات کاهش می یابد که شاید دلیل آن تولید لخته های بیشتر در ولتاژ بالا و رسوب هیدروکسیدهای فلزی بر روی الکترودهای واقع در قطب ها باشد (۲۰).

نتایج مطالعه Kumar و Goel نشان داد که با افزایش ولتاژ، زمان واکنش کاهش و در نتیجه میزان حذف نیترات افزایش می یابد (۳۰). از این نتایج چنین می توان استنباط کرد که با افزایش میزان تولید لخته در ولتاژهای بالا، میزان هیدروکسید آلومینیوم در محلول برای تشکیل کمپلکس و ترسیب یون ها افزایش می یابد؛ همچنین دلیل افزایش میزان حذف نیترات در غلظت های بالای این یون را می توان چنین تفسیر نمود که در محیط های آبی که غلظت یون ها زیاد است، هدایت الکتریکی افزایش می یابد. حسینی و رضایی در مطالعه ای با به کارگیری فرایند الکتروکودگولاسیون برای حذف نیترات در غلظت اولیه ۲۰۰-۵۰ میلی گرم در لیتر، جریان الکتریکی ۰/۱۵ آمپر، اختلاف پتانسیل الکتریکی ۳۰ ولت و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه به راندمان ۹۷٪ حذف نیترات دست یافته اند که تا حدودی با نتایج این تحقیق همخوانی دارد (۲۷).

مطابق تصویر شماره ۳- ج با افزایش pH محیط واکنش، درصد حذف نیترات افزایش می یابد، به طوری که در pH قلیایی، درصد بالای حذف نیترات حاصل می گردد. در غلظت حدود ۲۴۰ میلی گرم در لیتر و pH=۹، بهینه حذف حدود ۸۳٪ می باشد. بر طبق گزارش بذرافشان و همکاران pH=۱۰ به عنوان بهینه برای حذف نیترات با غلظت اولیه ۵ میلی گرم در لیتر توسط فرایند الکتروکودگولاسیون اعلام شده است (۲۸). هر چند غلظت اولیه در این تحقیق چندین برابر گزارش این محققین است؛ اما در هر دو مطالعه، دستیابی به درصد بالای حذف نیترات در محیط های قلیایی رخ داده است و از این نظر نتایج دو تحقیق همخوانی دارند. نتایج مطالعه دیگری نشان داد که pH بهینه برای حذف نیترات به روش الکتروکودگولاسیون pH=۹/۵ است (۳۰). بالا رفتن pH می تواند به دلیل واکنش بین فلز و یون های هیدروکسید باشد. بخشی از نیترات طی فرایند الکتروکودگولاسیون به گازهای N_2 ، NH_3 و NO_2 احیا می شود که با تولید یون هیدروکسید و در نتیجه بالا رفتن pH محیط همراه است؛ بنابراین کاهش نیترات با افزایش

مدل توسعه یافته می توان برای پیش بینی نتایج حذف نیترات توسط فرایند الکتروکواگولاسیون استفاده نمود. نتایج این تحقیق نشان داد که با استفاده از ۱ راکتور ناپیوسته می توان به میزان حذف موثری از نیترات در محیط آبی دست یافت. در راکتور مورد استفاده در این مطالعه، فرایند انعقاد، لخته سازی و ته نشینی در ۱ واحد انجام شد که از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه می باشد. با توجه به اینکه نتایج مطالعه ای نشان داده است که تفاوت ناچیزی در میزان حذف نیترات موجود در آب آشامیدنی و آب تقطیر شده توسط فرایند الکتروکواگولاسیون وجود دارد (۳۰)؛ بنابراین کارایی فرایند الکتروکواگولاسیون برخلاف سایر روش های انعقاد- لخته سازی تحت تأثیر عوامل مزاحم قرار نمی گیرد و امکان استفاده از آن برای تصفیه انواع منابع آبی قابل استفاده می باشد.

نتیجه گیری:

با توجه به نتایج به دست آمده از این تحقیق به نظر می رسد، فرایند الکتروکواگولاسیون در حذف نیترات از منابع آبی موثر است و می توان از این فرایند در تصفیه آب های زیرزمینی آلوده و پساب های انسانی و صنعتی استفاده کرد؛ همچنین طرح مرکب مرکزی و روش سطح پاسخ ۱ روش مناسب در طراحی تحقیق و پیش بینی نتایج حاصل از فرایند الکتروکواگولاسیون در حذف نیترات است.

تشکر و قدردانی:

این مقاله در قالب پروژه دانشجویی در گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قزوین اجرا گردیده است. نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قزوین جهت همکاری های لازم اعلام می دارند.

pH محیط اتفاق می افتد و در محیط های قلیایی حذف نیترات به طور موثری انجام می گیرد؛ بنابراین در مواردی که این فرایند برای حذف نیترات از پساب های با غلظت نیترات بالا باشد، جهت حذف این گاز ممکن است هوادهی لازم باشد.

با توجه به تصویر شماره ۳- د در ۱٪ حذف ثابت، با افزایش ولتاژ جریان، زمان واکنش مورد نیاز کاهش می یابد، به طوری که بهینه حذف نیترات (۸۳٪) در اختلاف پتانسیل حدود ۲۶ ولت و زمان واکنش حدود ۶۵ دقیقه حاصل شده است که با نتایج تحقیق بذرافشان و همکاران همخوانی دارد. در حالی که طبق گزارش حسینی و رضایی برای میزان حذف ۹۷٪ در حذف نیترات، زمان واکنش به کار رفته ۲ برابر بوده است (۲۷). نتایج تحقیقی در حذف نیترات از آب آشامیدنی نشان داد که در غلظت اولیه نیترات ۳۰۰ میلی گرم در لیتر و در ولتاژهای ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰، با افزایش ولتاژ، درصد حذف نیترات افزایش می یابد. زمان رسیدن به درصد حذف پایدار در ولتاژهای پایین، ۶ ساعت بود و با افزایش ولتاژ زمان رسیدن به شرایط پایدار کاهش می یافت. به طوری که در ولتاژ ۲۵ برابر با ۳ ساعت بود. حداکثر راندمان حذف نیترات در ولتاژ ۲۵ ولت به دست آمد که ۸۴٪ بود که ممکن است به دلیل افزایش ولتاژ، میزان آزاد شدن منعقد کننده افزایش یافته باشد (۳۱). Lacasa و همکاران نشان دادند که الکتروکواگولاسیون یک فرایند موثر در حذف نیترات است؛ زیرا یون های نیترات ترجیحاً، روی رسوبات هیدروکسید فلزی شکل گرفته در این فرایند جذب می گردند (۳۲).

با مقایسه نتایج پیش بینی شده توسط مدل و نتایج آزمایشگاهی به دست آمده در شرایط بهینه آمده، مقدار خطا و انحراف معیار به ترتیب ۲ و ۰/۹± بود. این نتایج تأیید کننده توافق خوب داده های مدل با داده های حاصل از نتایج آزمایشگاهی است؛ بنابراین از

منابع:

1. Koizumi M, Tanaka M, Nishiki Y, Sekimoto M, Furuta T, Inoue H, et al. Reduction of nitrate ion using hydrogen permeating Pd foil electrodes. *Res Chem Intermed.* 2006; 32(5): 585-94.
2. Rezaee A, Godini H, Dehestani S, Yazdanbakhsh AR, Mosavi G, Kazemnejad A. Biological denitrification by *Pseudomonas stutzeri* immobilized on microbial cellulose. *World J Microbiol Biotechnol.* 2008; 24(11): 2397-402.
3. Rezaee A, Godini H, Jorfi S. Nitrate removal from aqueous solution using MgCl₂ impregnated activated carbon. *Environ Eng Manag J.* 2010; 9(3): 449-52.
4. Malakootian M, Yousefi N, Fatehizadeh A. Survey efficiency of electrocoagulation on nitrate removal from aqueous solution. *IJEST.* 2011; 8(1): 107-14.
5. Li M, Feng C, Zhang Z, Yang S, Sugiura N. Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. *Bioresour Technol.* 2010; 101(16): 6553-7.
6. Li M, Feng C, Zhang Z, Chen R, Xue Q, Gao C, et al. Optimization of process parameters for electrochemical nitrate removal using Box-Behnken design. *Electrochimica Acta.* 2010; 56(1): 265-70.
7. Kabdashli I, Vardar B, Arslan-Alaton I, Tunay O. Effect of dye auxiliaries on color and COD removal from simulated reactive dyebath effluent by electrocoagulation. *Chem Eng J* 2009; 148(1): 89-96.
8. Adhoum N, Monser L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chem Eng Process.* 2004; 43(10): 1281-7.
9. Mollah MY, Morkovsky P, Gomes JA, Kesmez M, Parga J, Cocke DL. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J Hazard Mater.* 2004; 114(1): 199-210.
10. Mollah MYA, Schennach R, Parga JR, Cocke DL. Electrocoagulation (EC)-science and applications. *J Hazard Mater.* 2001; 84(1): 29-41.
11. Khoufi S, Aloui F, Sayadi S. Extraction of antioxidants from olive mill wastewater and electro-coagulation of exhausted fraction to reduce its toxicity on anaerobic digestion. *J Hazard Mater.* 2008; 151(2): 531-9.
12. Aleboyeh A, Daneshvar N, Kasiri M. Optimization of CI Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology. *Chem Eng Process.* 2008; 47(5): 827-32.
13. Parga JR, Cocke DL, Valenzuela JL, Gomes JA, Kesmez M, Irwin G, et al. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico. *J Hazard Mater.* 2005; 124(1): 247-54.
14. Emamjomeh MM, Sivakumar M. An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process. *J Hazard Mater.* 2006; 131(1): 118-25.
15. Ghanim A. Application of response surface methodology to optimize nitrate removal from wastewater by electrocoagulation. *IJSER.* 2013; 4(10).
16. Irdemez S, Demircioglu N, Yıldız YS, Bingul Z. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. *Sep Purif Technol.* 2006; 52(2): 218-23.
17. Yuksel E, Sengil IA, Ozacar M. The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method. *Chem Eng J.* 2009; 152(2): 347-53.
18. Heidmann I, Calmano W. Removal of Zn (II), Cu (II), Ni (II), Ag (I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *J Hazard Mater.* 2008; 152(3): 934-41.
19. Myers WR, Montgomery DC. Response surface methodology. *Encycl Biopharm Stat.* 2003; 1: 858-69.
20. Bhatti MS, Reddy AS, Thukral AK. Electrocoagulation removal of Cr (VI) from simulated wastewater using response surface methodology. *J Hazard Mater.* 2009; 172(2): 839-46.
21. Emamjomeh MM, Sivakumar M. Denitrification using a monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process. *J Environ Manage.* 2009; 91(2): 516-22.
22. Apha A. WEF (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. 2007.

23. Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments: John Wiley and Sons; 2009.
24. Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escaleira LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 2008; 76(5): 965-77.
25. Khuri AI, Mukhopadhyay S. Response surface methodology. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*. 2010; 2(128-149).
26. Wu Y, Zhou S, Qin F, Ye X, Zheng K. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). *J Hazard Mater*. 2010; 180(1): 456-65.
27. Hossini H, Rezaee A. Optimization of nitrate reduction by electrocoagulation using response surface methodology. *Health Scope*. 2014; 3(3): e17795.
28. Bazrafshan E, Moein H, Kord Mostafapour F, Nakhaie S. Application of electrocoagulation process for dairy wastewater treatment. *Chemistry*. 2012; 2013.
29. Sozhan G. Short communication removal of NO₃-from drinking water by electrocoagulation-An Alternate Approach. *Clean-Soil, Air, Water*; 2010.
30. Kumar NS, Goel S. Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process. *J Hazard Mater*. 2010; 173(1): 528-33.
31. Gao S, Yang J, Tian J, Ma F, Tu G, Du M. Electro-coagulation-flotation process for algae removal. *J Hazard Mater*. 2010; 177(1): 336-43.
32. Lacasa E, Canizares P, Saez C, Fernandez FJ, Rodrigo MA. Removal of arsenic by iron and aluminium electrochemically assisted coagulation. *Sep Purif Technol*. 2011; 79(1): 15-9.

Optimization of nitrate removal from aqueous solutions by electrocoagulation using response surface methodology method

Jamali HA¹, Moradnia M², Emamjomeh MM², Panahifard M^{2*}

¹Environmental Health Engineering Dept., Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, I.R. Iran; ²Environmental Health Engineering Dept., Social Determinants of Health Research Center, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, I.R. Iran.

Received: 4/Oct/2015 Accepted: 1/Feb/2016

Background and aims: Nitrate is one of the most important contaminants in nature that makes serious threats to health and quality of water resources. Electrocoagulation is one of the most efficient methods to remove this pollutant.

Methods: This experimental study was conducted in a pilot scale. The samples were prepared using synthetic water at 100-300 mg/l initial concentration of nitrate. The independent variables were reaction time, electrical difference potential and pH. The process performance was evaluated based on nitrate removal efficiency. The number of experiments, statistical analysis of experimental data and optimization of nitrate removal efficiency were determined by using central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM).

Results: The results showed that nitrate concentration (A), reaction time (B), voltage (C), pH (D), square terms of nitrate concentration (A²), and interaction terms of AB, AC, AD, BC was the most effective parameters on nitrate removal efficiency using electrocoagulation. The efficiency of nitrate removal at optimal conditions (reaction time 68 minutes, the electric potential difference 17 volts and at pH 10) was obtained 88%. In these conditions, model validation was 98%.

Conclusion: Electrocoagulation was an effective process for nitrate removal and also RSM (CCD) was appropriate to optimization of the variables affecting nitrate removal using electrocoagulation process.

Keywords: Nitrate removal, Electrocoagulation, Response surface methodology, Central composite design optimization.

Cite this article as: Jamali HA, Moradnia M, Emamjomeh MM, Panahifard M. Optimization of nitrate removal from aqueous solutions by electrocoagulation using response surface methodology method. J Shahrekord Univ Med Sci. 2016; 18(4): 135-146.

***Corresponding author:**

Environmental Health Engineering Dept., Social Determinants of Health Research Center, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, I.R. Iran. Tel: 00989120795168, E-mail: masoudpanahifard@gmail.com